rührung mit Chlorcalcium von dem anhängenden Wasser befreit (*Bromeis*). Man kann diese Verbindung ebenfalls durch Behandlung von Korksäure, Schwefelsäure und Alkohol darstellen (*Laurent*).

Das korksaure Aethyloxid ist farblos, sehr flüssig, ölartig, von 1,003 spec. Gewicht, von schwachem Geruch und ranzigem unangenehmen Geschmack; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, siedet bei 260° destillirt ohne Veränderung. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und weingeistige Kalilauge wird es zersetzt; die Korksäure bleibt hierbei unverändert. Chlor zerlegt das korksaure Aethyloxid, in der neuen Verbindung findet sich 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq Chlor (*Laurent*).

Korksaures Methyloxid. $\overline{Su}$, MeO (*Laurent*). Darstellung und Eigenschaften wie die entsprechende Aethyloxidverbindung.

Die Salze der Korksäure mit alkalischen Basen sind in Wasser löslich.

Korksaures Ammoniak mit den Auflösungen von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium vermischt, giebt keinen Niederschlag; setzt man diesen Mischungen Alkohol zu, so entsteht ein Niederschlag von korksaurem Kalk, Baryt, Strontian, welcher frischgebildet durchscheinend ist (*Laurent, Bromeis*).

Aus den concentrirten Lösungen der löslichen korksauren Salze fällen Mineralsäuren Korksäurehydrat. *Korksaures Silberoxid*, $\overline{Su}$, AgO, ist ein weifses unauflösliches Pulver. Bleioxid bildet mit Korksäure ein neutrales und ein basisches Salz, $\overline{Su}$, 3PbO (*Bromeis*).

Zersetzungsprodukte der korksauren Salze durch trockne Destillation.

Unterwirft man korksauren Kalk mit einem Ueberschufs von Kalk der trocknen Destillation, so erhält man unter andern Produkten mehrere flüssige ölartige Körper, welche, bis zu 186° erwärmt, eine Flüssigkeit hinterlassen, die erst bei dieser Temperatur überdestillirt. Es ist in reinem Zustande farblos und flüssig bei —12° C., von stark aromatischem Geruch; es besitzt die merkwürdige Eigenschaft Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und zu einem weifsen kristallinischen Körper zu erstarren, welcher Korksäurehydrat ist. Die nemliche Umwandlung erleidet es durch Salpetersäure. Nach *Boussingault*, seinem Entdecker, wird seine Zusammensetzung durch die Formel $C_8 H_{14} O$ ausgedrückt, welche mit dem spec. Gewicht seines Gases genau übereinstimmt. Korksäurehydrat und dieser flüssige Körper unterscheiden sich durch 3 Atome Sauerstoff von einander, welcher in dem ersteren mehr enthalten ist. Es ist bis jetzt nicht entschieden, ob dieser Körper als das Oxid oder die Wasserstoffverbindung eines besonderen Radikals zu betrachten ist. *Boussingault* vergleicht es mit dem Benzoylwasserstoff, seine Analyse gab übrigens anstatt 10,945 p. c. Wasserstoff, welche Quantität der Formel entspricht, nur 10,8 p. c., was es nicht unwahrscheinlich macht, dafs diese Verbindung dem wasserfreien Acetyloxid entspricht.

Bernsteinsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_4 H_4 O_3$. Symb.: $\overline{S}$.

Formel der sublimirten Säure: $2C_4 H_4 O_3 + aq$. Symb.: $2\overline{S} + aq$.

Formel des Bernsteinsäurehydrats: $C_4 H_4 O_3 + aq$. Symb.: $\overline{S} + aq$.

Synonyme: Sal succini, Bernsteinsalz.

Schon im 16ten Jahrhundert bekannt. In dem Bernstein fertig gebildet erhalten. Entsteht durch Oxidation von Talg- und Margarinsäure vermittelst Salpetersäure. In altem sehr sauer reagirendem *Ol. Cumini* erhielt

Chevalier (Journal de chim. med., Janv. 1828) durch Behandlung mit Bleioxid und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes eine in Wasser leicht lösliche, sublimirbare Säure, welche er für Bernsteinsäure hielt. Auch soll diese Säure nach *Unverdorben*, *Lecanu* und *Serbat* in dem Harze einiger Coniferen vorkommen.

§. 183. *Darstellung:* Die flüssigen Produkte der Destillation des Bernsteins werden mit den festen, die sich in den ersteren lösen, zusammengebracht und durch ein mit Wasser befeuchtetes Filtrum von dem beigemischten brenzlichen Oele befreit, zur Kristallisation abgedampft. Die erhaltenen Kristalle (welche zum pharmaceutischen Gebrauche dienen) sind gelb gefärbt, sie werden zur weiteren Reinigung getrocknet und in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterworfen. Im Anfange geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später kommt farblose, kaum gelblich gefärbte Säure, zuletzt bleibt (von den beigemischten Unreinigkeiten) etwas Kohle. Die destillirte Säure wird zum zweitenmale in Wasser umkristallisirt. (Man kann auch eine braun oder gelb gefärbte Säure durch Behandlung ihrer wässerigen Auflösung mit Kohle oder Chlorgas farblos und rein erhalten, oder man zerlegt ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoffsäure, in welchem Fall das Schwefelblei als Entfärbungsmittel dient.) Die bei der Darstellung der Korksäure aus Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge enthält Bernsteinsäure, verunreinigt durch Korksäure. Sie wird mit dem erhaltenen Waschwasser der Korksäure bis zur Kristallisation abgedampft, die erhaltenen getrockneten Kristalle durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure nur wenig löst, und durch Sublimation gereinigt.

§. 184. *Eigenschaften des Bernsteinsäurehydrats:* Es kristallisirt in geruch- und farblosen Blättern oder Tafeln, oder in dreiseitigen oder rechtwinklichen Prismen mit aufgesetzten Octaederflächen, von 1,55 spec. Gewicht. Es besitzt einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und ist ohne Rückstand flüchtig. (Das gefärbte unreine Hydrat hinterläßt Kohle.) Unterwirft man es bei gelinder Wärme der Sublimation, so kristallisirt es in schneeweifsen Nadeln, welche auf 2 Aeq. wasserfreie Säure nur 1 Aeq. Wasser enthalten. In einer Retorte wiederholt und zwar so lange destillirt, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, erhält man es wasserfrei. Durch Kristallisation aus Wasser nimmt es das Wasser wieder auf. Das Hydrat löst sich in 2 Theilen kochendem und 5 Theilen kaltem Wasser, es ist löslich in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 180° und verliert bei 140° (Temperatur, bei welcher es sublimirt) die Hälfte seines Wassergehalts, es siedet bei 235° (*D'Arcet*). Die sublimirte Säure schmilzt bei 160° und siedet bei 242°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250° (*D'Arcet*). Die wasserfreie Säure löst sich leichter in Alkohol und Aether als das Hydrat. Durch Chlor und Salpetersäure erleidet das Bernsteinsäurehydrat keine bemerkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Koh-

lensäure und Essigsäure (?). Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man Oxalsäure.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäurehydrat, so verbinden sich beide, es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure, deren Bleisalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + 4PbO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + \begin{matrix} 2BaO \\ aq \end{matrix}\}$ zusammengesetzt ist. Die Säure in diesen Salzen ist hiernach entstanden, indem bei der Vereinigung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bernsteinsäure $C_8 H_6 O_6$ die Bestandtheile von einem Atom Wasser ersetzbar geworden sind durch Bleioxid.

Prüfung auf ihre Reinheit: Die officinelle Bernsteinsäure mufs die angegebenen Eigenschaften besitzen; sie mufs sich beim Erhitzen unter weifsen reizenden Dämpfen, bis auf eine geringe Spur Kohliges (von Bernsteinöl herrührend), vollständig verflüchtigen, mit Kalk oder Kali zusammengerieben darf sie kein Ammoniak entwickeln. Die concentrirte wässerige Lösung darf, mit *wenig* Kali oder Chlorkalium versetzt, keinen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) bilden, mit Chlorcalcium darf sie ebenfalls keinen Niederschlag (klee- oder schwefelsauren Kalk) geben, noch den salpetersauren Baryt fällen. Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt; doch darf auch nicht zu viel damit vermengt seyn; sie mufs den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weifs oder nur gelb, nicht braun gefärbt seyn.

Anwendung: Die Bernsteinsäure wird innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, sie darf, wenn sie als freie Säure wirken soll, nicht mit Basen in Verbindung kommen.

Succinamid.

Wenn man bernsteinsaures Aethyloxid in einem verschliefsbaren Gefäfse mit seinem doppelten Volum concentrirtem wässerigen Ammoniak übergiefst und eine Zeitlang sich selbst überläfst, so verwandelt sich der Bernsteinäther in ein Haufwerk von blendendweifsen körnigen Kristallen, welche mit Wasser gewaschen reines Succinamid darstellen. Das Succinamid ist schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem und kristallisirt aus letzterer Lösung in undurchsichtigen, weifsen, harten Kristallen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak. Beim Erhitzen für sich schmilzt es, entwickelt Ammoniak und einen kristallinischen Körper, im Rückstand bleibt Kohle. Die Analyse dieses Körpers gab 41 p. c. Kohlenstoff, 24 p. c. Stickstoff, 7,84 Wasserstoff, 37,16 Sauerstoff, genau entsprechend der Formel $C_4 H_4 O_2 + N_2 H_4$ oder dem bernsteinsauren Ammoniumoxid minus 2 At. Wasser. Man hätte hiernach die Formel $C_4 H_4 O_2$ als das Radikal der Bernsteinsäure zu betrachten. Ob die in dem Folgenden als Bisuccinamid beschriebenen Verbindungen dieses Radikal noch enthalten, ist nicht entschieden.

Bisuccinamid.

Erwärmt man wasserfreie Bernsteinsäure in trocknem Ammoniakgas, so schmilzt sie unter Erhöhung der Temperatur, man beobachtet eine Abscheidung von Wasser, und die Bildung eines blendend weifsen, in Rhomben sublimirenden Körpers, welchen *D'Arcet*, der ihn entdeckte, *Succinamid* nennt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_8 H_6 O_4 + N_2 H_4$, welche zeigt, dafs sich von der als wasserfrei betrachteten Säure 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, sowie 1 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak getrennt haben. Das Bisuccinamid ist in Aether wenig löslich,

leichter in Alkohol, es kristallisirt aus diesen Auflösungen in regelmäfsigen Kristallen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es schwierig Ammoniak.

Löst man diesen Körper in Wasser auf und läfst die Flüssigkeit an der Luft verdampfen, so erhält man daraus schöne farblose, durchsichtige rhomboedrische Kristalle, verschieden in ihrer Zusammensetzung von dem Succinamid durch zwei Atome Wasser, welche mehr darin vorhanden sind, $C_8 H_6 O_5 + N_2 H_8 O$ oder $C_8 H_{14} N_2 O_6$. Die Auflösung dieser Verbindung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Bleisalze werden namentlich nicht dadurch gefällt.

Bernsteinsaure Salze.

Ueber die Constitution der bernsteinsauren Salze herrscht einige Unsicherheit. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist in den Salzen der Bernsteinsäure das Hydratwasser derselben vertreten durch ein Aequivalent Metalloxdid, $\overline{S} + MO$; allein neuere Untersuchungen von *Fehling* scheinen zu beweisen, dafs die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure ist, zusammengesetzt nach der Formel $C_8 H_6 O_5 + 3aq$. Die Analyse des bei 220° getrockneten basisch bernsteinsauren Bleioxids führte ihn nemlich zur Formel $C_8 H_6 O_5 + 3PbO$, in welcher also noch ein Atom der seither als wasserfrei angenommenen Säure vertreten ist durch 1 At. Bleioxid. Nach *Fehling* ist die Constitution der Bernsteinsäureverbindungen folgende:

$C_8 H_6 O_5 + Ad H_4 O$ (kristallisirtes Succinamid, ähnlich dem metaphosphorsauren Ammoniak).

$C_8 H_6 O_5 + 3PbO$ basisches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix} 2PbO \\ aq \end{matrix}\right\}$ gewöhnliches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix} 2Ad H_4 O \\ aq \end{matrix}\right\}$ Ammoniaksalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix} 2AgO \\ aq \end{matrix}\right\}$ Silbersalz.

Durch trockne Destillation werden alle bernsteinsauren Salze mit metallischer Basis zersetzt.

Bernsteinsaures Ammoniak (Ammoniacum succinicum).

Synonyme: Bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngeist (Spiritus seu Liquor cornu Cervi succinatus, Liquor Ammonii succinici, Liquor Succinatis ammonici, Succinas Ammoniae liquidus).

Diese Verbindung wurde bereits im 17ten Jahrhundert als Arzneimittel eingeführt.

§. 185. Das flüssige, zum medicinischen Gebrauche bestimmte, bernsteinsaure Ammoniak erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure mit Hirschhorngeist. Man erwärmt das Gemenge gelinde zur leichtern Entwickelung der Kohlensäure. Die Bernsteinsäure darf in keinem Fall vorherrschen. Zu diesem Mittel soll immer das durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltene flüssige, brenzliche, kohlensaure Ammoniak genommen werden; dieses durch sogenanntes künstliches zu ersetzen, ist unrecht. Die preufsische Pharmacopöe läfst 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Th. Wasser lösen und die Flüssigkeit mit *trocknem* Hirschhornsalz neutralisiren. Ist wohl auch ein anderes Produkt? — **Die *Eigenschaften* dieser Flüssigkeit sind: Sie ist hell weingelb, riecht nach Bernstein- oder Hirschhorn-Oel, schmeckt salzig und brenzlich.** Reines bernsteinsaures Ammoniumoxid erhält man durch Neutralisation der farblosen reinen Säure mit ätzen-

dem oder kohlensaurem Ammoniak. Die neutrale Auflösung wird beim Abdampfen sauer und liefert luftbeständige, sublimirbare Kristalle. Neutrales bernsteinsaures Ammoniak dient in der Analyse zur Scheidung des Eisenoxids von Manganoxidul und andern Metalloxiden; Bedingung zur vollkommenen Scheidung ist, dafs das Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, weil man sonst als Niederschlag ein bernsteinsaures Eisenoxid erhält, was sich beim Auswaschen wieder löst. Salpetersaures Natron hindert die Fällung des bernsteinsauren Eisenoxids.

Prüfung auf Reinheit und Güte: Das flüssige bernsteinsaure Ammoniak mufs klar, nicht zu stark gefärbt und neutral seyn. (Wenn Ammoniak *sehr wenig* vorherrscht, so ist dieses kein Fehler.) Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, darf es nicht den Geruch nach Essig- oder Salzsäure entwickeln. Weinsteinsäure darf damit keinen Weinstein bilden; eben so wenig darf Kali, wenn die Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt ist, Weinstein bilden; salzsaures Eisenoxid mufs einen braunrothen Niederschlag bilden, essigsaures Bleioxid einen weifsen, der auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwinden mufs; *Tuchen.* Beim Abdampfen mufs sich alles bis auf eine Spur Kohle verflüchtigen.

Medicinische Anwendung: Als Tropfen oder in Mixturen. Wird durch die meisten Säuren und Basen, sowie durch viele Salze zersetzt, soll daher mit diesen Substanzen nicht vermischt gegeben werden.

Bernsteinsaures Aethyloxid, $\overline{S}$, AeO (*D'Arcet*). Bei der Sättigung einer Auflösung von Bernsteinsäurehydrat mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser reines bernsteinsaures Aethyloxid ab, was man durch Waschen mit Wasser etc. reinigt. Es stellt eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit dar von 1,036 spec. Gewicht in flüssigem und 6,06 im Gaszustande, sie besitzt einen scharfen brennenden Geschmack und einen schwachen aromatischen Geruch, sie siedet bei 214° (*D'Arcet*). Durch Chlor und flüssiges Ammoniak wird dieser Aether zersetzt; mit letzterem soll sich nach *D'Arcet* eine weifse, dem Oxamethan ähnliche kristallinische Materie bilden.

Die bernsteinsauren fixen Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar, die Verbindungen der Säure mit alkalischen Erden sind schwerer löslich. Mit Bleioxid bildet die Bernsteinsäure ein (sog.) neutrales $\overline{S}$, PbO und ein basisches Salz, beide unlöslich in neutralen Flüssigkeiten; mit Silberoxid ein weifses kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, $\overline{S}$, AgO. Zinksalze werden durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt; in Mangan-, Kupfer-, Kobaltoxidul-, Nickelsalzen bringen bernsteinsaure Alkalien keinen Niederschlag hervor.

Die mit Ammoniak neutralisirte wasserfreie Säure *D'Arcet's* fällt nicht die Bleisalze.

Succinon.

Unterwirft man bernsteinsauren Kalk oder ein Gemenge von Bernsteinsäure mit Kalk der trocknen Destillation, so erhält man ein braungefärbtes Liquidum, welches bei wiederholten Destillationen seinen empyreumatischen Geruch verliert und farblos wird. Man erhält als Ausbeute etwa $^2/_{1000}$ von dem Gewicht des Kalksalzes von diesem Körper. In einer Analyse erhielt *D'Arcet* 79,31 Kohlenstoff, 8,27 Wasserstoff, 12,42 Sauerstoff, in einer andern 80,41 Kohlenstoff, 9,53 Wasserstoff, 10,06 Sauerstoff, Resultate, die im Wasserstoffgehalte nicht vereinbar sind.

Anhang zu Bernsteinsäure.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, Succinum, Ambra flava, Electrum.

Ueber den Ursprung dieses merkwürdigen, schon im höchsten Alterthum bekannten Körpers hat man nur Vermuthungen. Gewöhnlich hält man den Bernstein für einen ursprünglich flüssigen, später verhärteten Balsam. Die Entstehung der Bernsteinsäure aus fetten Säuren macht es nicht unwahrscheinlich, dafs er ein durch einen langen Verwesungsprocefs verändertes Wachs oder ein ursprünglich den Fetten ähnlicher Körper ist.

Man findet ihn vorzüglich im eigentlichen Preufsen an den Küsten der Ostsee, theils im aufgeschwemmten Lande, theils im Meere. Er wird aus ersterem durch Bergbau gewonnen, oder aus dem Meere mit Netzen gefischt. Nach Stürmen im Spätherbste wird er an dem Ufer des Meeres aufgesucht, wo er sich in Seepflanzen (Seetangen) eingewickelt findet. Beim bergmännischen Betriebe findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die beide keinen Bernstein führen, unter dem Lehm stöfst man auf Schichten fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, begleitet von Schwefelkies und Alaunerzen.

Man hält den Bernstein für ein von gewissen Coniferen abstammendes Baumharz, welche den Früchten und Zapfen nach, die man aufgefunden hat, nicht mehr existiren. In dem Bernstein finden sich verschiedene Insectenarten, namentlich mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*), von denen keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges, den jetzt lebenden ähnliches Insect ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden (*Lepisma sacharinum*), welches aus Amerika stammt. Von den andern untergegangenen Gattungen von Insecten finden sich ähnliche in Neuholland und Brasilien.

Aufser an der Küste der Ostsee hat man Bernstein in der Nähe von London in Kieslagern, in einem Thonlager bei Paris (*Becquerel*), an der seeländischen Küste, im Schieferthon in Frankreich, begleitet von bituminösem Holze, in Steinkohlen, ferner im Hennegau, Schweden, Polen, Italien, Sicilien, Spanien, in Sibirien und in Nordamerika angetroffen.

§. 186. Der Bernstein ist hart, spröde, von muschligem Bruch und glänzend glatter Oberfläche, die Stücke sind von sehr ungleicher Gröfse, farblos, gelb, gelbbraun, milchweifs, halbdurchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig, von 1,065—1,070 spec. Gewicht, er ist geschmacklos, geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur, verbreitet beim Schmelzen einen ganz eigenthümlichen angenehmen aromatischen Geruch. Durch Reiben mit Wollenzeug wird er negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war; der griechische Name ἤλεκτρον wurde ihm von seiner Farbe gegeben. Der Bernstein wird bei 280—290° vollkommen flüssig, wobei er eine Zersetzung und eine Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich, Alkohol damit in Berührung färbt sich gelb und zieht etwas Bernsteinsäure und ein gelbes weiches Harz aus. Durch Salpetersäure wird er zuerst in ein gelbes Harz verwandelt, was sich bei längerer Behandlung darin auflöst. Flüchtige und fette Oele lösen davon in gewöhnlichem Zustande nur wenig auf. In

kochendem Leinöl wird er weich und biegsam; trüber und wolkiger Bernstein wird hierbei häufig durchscheinend oder halbdurchsichtig.

Nach *Berzelius* enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und seiner Hauptmasse nach einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen eigenthümlichen bituminösen Stoff. Durch die erwähnten Lösungsmittel verliert der Bernstein 10—12 p. c. von seinem Gewichte, der Rückstand (*Bernsteinbitumen*) schmilzt an der Luft erhitzt mit dem Geruch nach verbranntem Fett, in verschlossenen Gefäfsen fliefst er zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche durchsichtig wie Colophonium, leicht pulverisirbar und beim Reiben höchst elektrisch ist. Bei diesem Schmelzen geht ein gelbes flüchtiges Oel über, das anfänglich nach Wachsöl, zuletzt nach Bernsteinöl riecht. Von dem geschmolzenen Bernsteinbitumen löst sich ein sehr kleiner Theil in Alkohol, eine gröfsere Menge in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht hinreichend geschmolzen ist, bleibt bei Anwendung der letzteren eine weiche elastische Masse zurück. Bernsteinpulver löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure nach *Unverdorben* mit brauner Farbe, die Auflösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag enthält chemisch gebundene Schwefelsäure. *Hünefeldt* (*Schweigg.* Jahrb. f. Chem. u. Phys. IX.) fand, dafs Chlorwasserstoffsäure aus Bernstein neben Bernsteinsäure eine der Honigsteinsäure sehr ähnliche Säure auszog.

Beim Schmelzen des Bernsteinbitumens mit Kalihydrat erhält man unter Verflüchtigung eines brenzlichen Oels eine feste Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die alkalische Lösung enthält nur dann Bernsteinsäure, wenn die vorhergegangene Behandlung mit Aether und Alkohol unvollständig war; sie giebt mit Säuren vermischt einen schleimigen Niederschlag, der beim Schmelzen Wasser abgiebt und zu einem harten, durchscheinenden, dunkelgelben Harze zusammenschmilzt, was wenig in Alkohol, in gröfserer Menge in Aether, vollkommen in flüchtigen Oelen löslich ist.

Trockne Destillation des Bernsteins.

Man füllt eine Retorte, kupferne oder eiserne Blase mit gläsernem Helm versehen, bis ¾ mit Bernstein an, lutirt eine, mit pneumatischer Röhre versehene Vorlage an, oder legt eine gewöhnliche unlutirt vor, und giebt nach und nach verstärktes Feuer, bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält dasselbe mäfsig stark, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern mit einer spiegelnden Fläche fliefst, läfst dann erkalten. Auch dient zweckmäfsig ein kupferner Cylinder, der einen durchlöcherten Boden hat, und unter welchem ein sich in eine lange weite Röhre endigender Trichter befestigt ist. Man setzt den mit Bernstein gefüllten Cylinder in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein Gefäfs mit Wasser taucht, setzt einen Helm auf mit einer unlutirten Vorlage, und umgiebt den Cylinder mit Kohlen. Der Bernstein schmilzt, geht durch die Oeffnungen des Bodens und die Röhre in das untergesetzte Gefäfs. Bernsteinsäure und Oel sublimiren und destilliren gröfstentheils über. Der geschmolzene und erkaltete Rückstand (*Colophonium succini*) dient zur Darstellung des Bernsteinfirnisses, den man durch Auflösung desselben in Terpentinöl unter Zusatz von ⅓ vom Gewicht des Bernsteins Leinölfirnifs erhält. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirnifs auf die Weise bereitet, dafs man von dem Destillirgefäfs, worin der Bernstein geschmolzen worden ist, den Helm abnimmt, den flüssigen Bernstein etwas abkühlen läfst, sodann das vorher zum Sieden erhitzte Leinöl und zuletzt in kleinen Portionen das Terpentinöl unter beständigem Umrühren der flüssigen Masse zusetzt. Bei diesem Verfahren bleibt kein Rückstand.

Bei der Destillation des Bernsteins geht mit der Bernsteinsäure ein flüchtiges Oel und, wenn keine Säure mehr kommt, ein gelber wachs-

ähnlicher Körper über, welcher, von der anhängenden Säure und dem Oele gereinigt, gelbe glimmerartige Blättchen bildet, die weder in Wasser, noch in Alkohol, sehr wenig in Aether löslich sind, sie schmelzen bei 80 bis 100° und hinterlassen beim starken Erhitzen Kohle (*Vogel's* Bernsteincamphor).

Bernsteinöl (Ol. Succini), wird bei der Bereitung der Bernsteinsäure erhalten. Im rohen Zustande dunkelbraun, ins Grünliche, von starkem unangenehmem Geruch. — Durch vorsichtige Rectification desselben mit frischgeglühter Holzkohle wird es gereinigt. Das rectificirte ist blafsgelb, fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem brenzlich ätherischem Geschmack; reagirt sauer, wird an der Luft braun und dickflüssig. Ist wahrscheinlich stark kreosothaltig. — Wird innerlich als Oelzucker, oder in Weingeist und Aether gelöst gegeben. Ist Bestandtheil der *Aqua Luciae (Eau de Luce)*. Ein milchiges Gemenge aus 1 Theil reinem Bernsteinöl in 24 Th. Alkohol gelöst, und 96 Th. Salmiakgeist. — Dient als belebendes Mittel zum Riechen, bei Ohnmachten u. s. w. — Mit Salpetersäure bildet es ein orangefarbenes Harz, *künstlichen Bisam (Moschus artificialis)*. Er wird bereitet, indem 1 Theil reines rectificirtes Bernsteinöl mit 3 Theilen mäfsig concentrirter Salpetersäure in einer geräumigen, gläsernen oder steinzeugenen Reibschale gemischt werden. Es entsteht Erhitzung und Aufblähen, und es bildet sich ein orangegelbes, weiches, zähes Harz (vergl. auch die Wirkung der Salpetersäure auf Kreosot, welches mit Wasser wohl ausgewaschen wird. Dieses hat einen eigenthümlichen bisamartigen Geruch. — Ein Theil hievon in 8 Theilen Alkohol gelöst, liefert die *künstliche Bisamtinktur (Tinct. Moschi artificialis)*. — Beide sind officinell.

Oelsäure.

Formel: s. S. 368.

In vorwaltender Menge in den flüssigen, fetten, nicht trocknenden Oelen, in geringerer in den Schmalz- und Talgarten, in der Galle des Menschen (*L. Gmelin*), im alten Käse und in den Kokkelskörnern. In den fetten, an der Luft sich verharzenden Oelen ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine besondere in ihren Eigenschaften abweichende Oelsäure enthalten.

§. 187. *Darstellung aus Mandelöl:* Die aus Mandelölseife durch Zersetzung mit einer Säure erhaltene fette Säure wird mit ihrem halben Gewichte feingeriebenem Bleioxid mehrere Stunden lang im Wasserbade digerirt, das Gemenge mit seinem doppelten Volum Aether gemischt und in der Kälte 24 Stunden lang stehen gelassen. Es entsteht hierbei unlösliches margarinsaures Bleioxid und saures ölsaures Bleioxid, was sich im Aether löst. Die letztere Auflösung wird nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, die sich mit dem Aether als klare ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Der Aether wird durch Verdampfen entfernt, die erhaltene Säure mit Alkali zu einer Seife vereinigt, der erhaltene Seifenleim,

unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, mit Kochsalz vermischt, wo sich auf der Oberfläche ölsaures Natron abscheidet, was man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen von allen im Wasser löslichen färbenden Substanzen reinigt. Zuletzt wird die reine farblose Natronseife durch Weinsäure zerlegt, wo sich kaum gefärbtes Oelsäurehydrat abscheidet, welches man durch Waschen mit siedendem Wasser von anhängender Säure, und durch Erwärmung im Wasserbade von anhängendem Wasser befreit. Ganz auf gleiche Weise verfährt man bei der Darstellung der Oelsäure aus der rohen Oelsäure, welche bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen abfällt, sowie mit der Oelsäure, welche in dem Alkohol gelöst bleibt, in welchem man die aus Olivenöl-, Menschenfett- etc. Seifen durch eine Säure abgeschiedenen fetten Säuren bei Siedhitze gelöst und dem Erkalten überlassen hat.

§. 188. *Eigenschaften:* Farbloses oder gelblichgefärbtes, Lackmus stark röthendes Oel von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, leichter als Wasser, bei einigen Graden unter 0° zu einer aus Nadeln bestehenden Masse gestehend. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist von 0,822, mit Talg- und Margarinsäure, fetten und flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen.

Bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich das Oelsäurehydrat mit Schwefelsäure nicht ohne Färbung mischen, welche beim Erwärmen zunimmt. Giebt durch Salpetersäure Korksäure und eine Reihe von andern Zersetzungsprodukten, *keine Kleesäure.*

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt sich die Oelsäure in Elaidinsäure; s. diesen Körper.

Oelsaure Salze.

§. 189. Die Oelsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien und theilweise viele andere Salze, mit deren Basen sie unlösliche Verbindungen eingeht. Die ölsauren Salze sind weich oder mäfsig fest, schwierig in der Wärme zu einem Oele schmelzbar, seifenartig, in Alkohol leichter als in Wasser löslich.

Oelsaures Ammoniumoxid. Mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht bildet die Oelsäure eine gallertartige, in kaltem Wasser lösliche Masse. *(Chevreul.)*

Oelsaures Aethyloxid. Darstellung: 2 Theile Oelsäure, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol werden mehrere Stunden lang der Siedhitze nahe erhalten, der Rückstand in der Retorte wird alsdann mit siedendem Wasser bis zur Entfernung aller freien Schwefelsäure und sodann mit schwacher Kalilauge behandelt; durch letztere wird die freie Oelsäure hinweggenommen. Durch Stehenlassen über Chlorcalcium befreit man das neutrale ölsaure Aethyloxid von anhängendem Wasser.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von 0,871 spec. Gewicht bei 18°, siedet und destillirt bei einer hohen Temperatur

ohne Veränderung, unzersetzbar durch wässerige Alkalien, leicht und schnell durch eine alkoholische Auflösung von Kalihydrat, wobei sich ölsaures Kali und Alkohol bildet.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul in Berührung verwandelt sich das ölsaure Aethyloxid in elaidinsaures Aethyloxid. (*Laurent.*)

Oelsaures Methyloxid. Flüssigkeit von derselben Beschaffenheit und ähnlichem Verhalten wie die vorhergehende Verbindung; spec. Gewicht bei 18° 0,879. (*Laurent.*)

Oelsaures Glyceryloxid.

Synon.: Olein. Formel und Zusammensetzung im reinsten Zustande unbekannt.

Bestandtheil der fetten Oele und der meisten in der organischen Natur vorkommenden Fettarten.

Darstellung: Die meisten fetten Oele sind Gemenge von talg- oder margarinsaurem Glyceryloxid mit ölsaurem Glyceryloxid, bei starker Kälte scheiden sich die beiden ersteren in festem Zustande ab, beim Pressen in niederer Temperatur fliefst ölsaures Glyceryloxid aus, aber in diesem Zustande ist es niemals rein.

Bei Schmalz- und Talgarten ist es besser sie mit kochendem Alkohol zu behandeln, aus dem sich beim Erkalten fast alle kristallisirbare Materie absetzt, während die ölsaure Verbindung gelöst bleibt. Wenn diese Auflösung abdestillirt, mit Wasser gemischt und eine Zeitlang im Sieden erhalten wird, so nimmt dieses riechende und färbende Substanzen auf und das sich abscheidende Oel kann als rein betrachtet werden, wenn es bei starken Kältegraden keine feste Substanz mehr absetzt. Nach *Kerwyk* erhält man aus Olivenöl das reinste ölsaure Glyceryloxid, wenn man 2 Theile reines Olivenöl mit einem Theil einer mäfsig starken Natronlauge vermischt und unter öfterem Umschütteln des Gemisches 24 Stunden in Berührung läfst. Zur Scheidung der gebildeten festen Seife von dem unverseiften Oel setzt man schwachen Weingeist hinzu und erhitzt; indem sie sich auflöst scheidet sich das Olein auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nach dem Abgiefsen unterwirft man es einer zweiten Behandlung mit Weingeist und läfst es eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung. Nach *Pelouze & Boudet* besteht der flüssige Theil der Fette und Talgarten aus zwei von einander verschiedenen Materien, der flüssige Theil der fetten nicht trocknenden Oele und Talgarten unterscheidet sich von dem flüssigen Theil der trocknenden Oele durch seine ungleiche Löslichkeit in Lösungsmitteln, und vorzüglich dadurch, dafs der erstere durch salpetrige Säure in *Elaidin* und *Elaidinsäure* verwandelt wird und damit eine feste Consistenz annimmt, während das Olein der trocknenden Oele durch diese Säure keine in die Augen fallende Veränderung erleidet.

Eigenschaften: Da man bis jetzt kein ölsaures Glyceryloxid absolut rein darzustellen im Stande war, so sind die Eigenschaften, die man von ihm kennt, je nach dem Zustande der Reinheit, in dem es von verschiedenen Beobachtern erhalten wurde, höchst verschieden angegeben. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, von 0,90 bis 0,92 spec. Gewicht; es erstarrt bei sehr hohen Kältegraden, um so früher, je mehr Stearin oder Margarin beigemengt ist. Durch Alkalien und andere Metalloxide wird es zerlegt in Glyceryloxidhydrat (Oelsüfs) und ölsaure Salze. Mit Hyperoxiden erhält man ölsaure Salze und Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids, nemlich Ameisensäure und Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt es sich in elaidinsaures Glyceryloxid und einen gelben Körper. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung liefert es *Korksäure* und eine Reihe anderer von *Laurent* entdeckter Zersetzungsprodukte. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung zersetzt, hierbei entsteht schwefelsaures Glyceryloxid und freie Oelsäure, durch

concentrirte Salzsäure erleidet es keine bemerkliche Veränderung. Bei der Destillation wird es zerlegt und liefert Oelsäure und Zersetzungsprodukte derselben, so wie Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids.

Durch die Einwirkung der Luft nimmt es unter Sauerstoffabsorbtion und Kohlensäurebildung eine dickliche Beschaffenheit an; mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischt es sich in allen Verhältnissen. Einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol entzieht damit geschütteltes ölsaures Glyceryloxid den Aether, indem der Alkohol beinahe rein abgeschieden wird; es löst Benzoesäure und die meisten sublimirbaren organischen Säuren auf.

Oelsaures und talgsaures Glyceryloxid.

Diese Doppelverbindung ist in dem festen Theil der Kakaobutter von *Pelouze* und *Boudet* entdeckt worden; sie ist weifs, ziemlich hart und schmilzt bei 39°. Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt sie in talg- und ölsaures Alkali und Glyceryloxidhydrat.

Oelsaures Kali.

Saures. Beim Erhitzen von 400 Theilen Wasser, welches 9,21 Th. Kaliumoxid gelöst enthält, mit 103,5 Th. Oelsäurehydrat erhält man eine gallertartige Masse, welche mit 1000 Th. Wasser verdünnt sich nicht auflöst. Durch Filtration, welche schwierig vor sich geht, scheidet man das Wasser von dem Salz. Das saure ölsaure Kali ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in kaltem und warmem Alkohol.

Neutrales. Durch Erhitzen von gleichen Theilen Oelsäurehydrat und Kalihydrat mit 5 Theilen Wasser erhält man ölsaures Kali in Gestalt einer weichen Masse, die sich von der wässerigen alkalischen Flüssigkeit trennt und fester wird. Zur völligen Reinigung löst man es in Weingeist von 0,821, trennt das ungelöste kohlensaure Kali und dampft die weingeistige Lösung zur Trockne ab. In trocknem Zustande stellt es eine weifse, geruchlose, zerreibliche Masse dar von bitterem alkalischem Geschmack.

Nimmt man zur Darstellung dieses Salzes die doppelte Menge Oelsäurehydrat, so erhält man bei Digestion in der Wärme eine gleichförmige, durchscheinende, fadenziehende Gallerte, welche bei Zusatz von starker Kalilauge und Erhitzen von der wässerigen Flüssigkeit sich vollkommen scheidet. Wird ihre Auflösung in heifsem Weingeist an der Luft verdampfen gelassen, so bleibt eine durchsichtige Gallerte.

Man kann sich ölsaures Kali zur Darstellung von Oelsäure verschaffen, wenn durch Kali verseifte fette Oele oder Talgarten in heifsem Wasser gelöst und diese Auflösungen mit vielem Wasser verdünnt werden, wo sich saures talg- und margarinsaures Kali abscheidet; durch vorsichtige Neutralisation mit einer verdünnten Säure und weiteres Verdünnen wird ein neuer Niederschlag von diesen Salzen erhalten. Man wiederholt diefs so lange als noch Trübung erfolgt, wo in der Flüssigkeit ölsaures Kali gelöst bleibt, aus dem man durch überschüssige Säuren die (etwas Margarin- und Talgsäure enthaltende) Oelsäure abscheidet.

Das trockne Salz schwillt in 2 Th. Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte auf und ist in 4 Th. Wasser vollkommen zu einem fadenziehenden Syrup löslich; bei gröfserem Ueberschufs von Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von saurem ölsaurem Kali.

In einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raum zerfliefst das ölsaure Kali. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte Alkohol von 0,821 bei 50°, bei dem Erkalten wird die Auflösung fasrig, bei Zusatz einer gleichen Menge Alkohol löst sich Alles wieder auf, ohne beim Erkalten bis 13° sich zu trüben; bei 10° setzt sich alles ölsaure Kali ab. 100 Theile Aether lösen

3,45 ölsaures Kali. Das Salz ist unlöslich in einer Auflösung von Chlorkalium und Kalihydrat und wird durch beide aus der wässerigen Auflösung geschieden.

Alle Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegen das ölsaure Kali und scheiden Oelsäure oder saures ölsaures Kali ab. Mit Baryt-, Kalk- und Strontian-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge von ölsaurem Baryt, Strontian, Kalk. Eben so verhält sich seine Lösung gegen die übrigen Metalloxidsalze.

Oelsaures Natron. Man verfährt mit 3 Theilen Oelsäurehydrat, 2 Th. Natronhydrat und 15 Th. Wasser wie bei der Darstellung des ölsauren Kali's.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose feste Masse von bitterem alkalischem Geschmack. Eine alkoholische Auflösung an der Luft verdampft hinterläfst das Salz in Gestalt einer halbdurchsichtigen, festen, brüchigen, dem äusseren Ansehen nach vollkommen trocknen Masse; in der Wärme getrocknet zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an ohne zu zerfliefsen, löst sich in 10 Th. kaltem Wasser bei 32°, in 10 Theilen Weingeist von 0,821 spec. Gewicht. 100 Theile Weingeist lösen in der Kälte 4,84. In Aether sehr wenig löslich.

Wird durch dieselben Substanzen zersetzt wie das ölsaure Kali.

Oelsaurer Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Chromoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kupferoxid sind in Wasser unlösliche, in der Wärme schmelzbare, in Weingeist leichtlösliche Verbindungen.

Oelsaures Bleioxid. Darstellung: Menschenfett-, Olivenöl- oder Mandelölseife wird durch Behandlung mit einer Auflösung von Weinsäure zerlegt, das abgeschiedene Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure mit Bleioxid in gelinder Wärme digerirt, man setzt nach einiger Zeit ein gleiches Volum reinen Aether hinzu und erwärmt, wo sich margarinsäurefreies saures ölsaures Bleioxid auflöst, was man durch Verdampfen des Aethers gewinnt. Oder man löst die genannten Seifen in siedendem Wasser und fällt diese Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxid. Der Niederschlag ist ein Gemenge von margarinsaurem mit ölsaurem Bleioxid. Man trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn mit Aether in der Kälte, wo sich das neutrale ölsaure Bleioxid löst, während das margarinsaure Bleioxid zurückbleibt.

Die ätherische Auflösung dampft man ab und wäscht den Rückstand mit Wasser.

Das neutrale ölsaure Bleioxid stellt eine graue durchscheinende Masse dar, welche in der Wärme der Hand sich erweicht und bei 60 — 65° schmilzt; es löst sich in Alkohol, Terpentinöl und Petroleum leicht auf; es ist ferner in Aether löslich, leichter in siedendem als in kaltem. Das Bleioxid bildet mit Oelsäure noch ein saures und basisches Salz.

Ueber die Zusammensetzung der Oelsäure.

Nach den Untersuchungen von *Chevreul* und *Varrentrapp* wird es höchst wahrscheinlich, dafs die flüssigen, nicht flüchtigen Säuren in den verschiedenen Oelen eine ungleiche Zusammensetzung besitzen. *Chevreul*, welcher die Oelsäure aus dem Hammeltalg einer Analyse unterwarf, stellte sie nach dem beim ölsauren Kali angegebenen verschiedenen Verfahren dar. Er versetzte eine Auflösung von Hammeltalgseife in 6 Theilen warmem Wasser mit weiteren 45 Th. Wasser, und liefs das Gemisch bei 12° so lange stehen, als sich noch kristallinische Niederschläge bildeten (saures talg- und margarinsaures Alkali); die klar abgegossene Flüssigkeit wurde concentrirt, das freie Kali durch Weinsäure neutralisirt und wieder mit vielem Wasser verdünnt, und auf diese Weise fortgefahren, bis er eine Flüssigkeit erhielt, die keinen Niederschlag mehr absetzte. Sie

wurde nun abgedampft, mit überschüssiger Weinsäure die Oelsäure abgeschieden, durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt und einer immer niedrigeren Temperatur ausgesetzt, so dafs sie theilweise kristallisirte. Der flüssig bleibende Theil wurde alsdann von den entstandenen Kristallen (Oelsäure und beigemengte Margarinsäure) abfiltrirt. Dieses Oelsäurehydrat besafs bei 19° ein spec. Gewicht von 0,898 und gab in der Analyse in 100 Theilen 77,866 Kohlenstoff, 11,350 Wasserstoff und 10,784 Sauerstoff. Beim Zusammenbringen mit Bleioxid verlor dieses Hydrat 3,8 p. c. Wasser; der Sauerstoff der Basis in den ölsauren Salzen verhielt sich zu dem der damit verbundenen Säure sehr nahe wie 2 : 5. Nach *Chevreul* ist die Formel der wasserfreien Säure hiernach $C_{70}\,H_{117}\,O_5$; das Hydrat enthält zwei Atome Wasser mehr, von denen in den sauren Salzen das eine Atom, in den neutralen beide Atome vertreten werden durch ihr Aequivalent Basis. Das Gewicht von 2 Aeq. = 1 At. der wasserfreien Säure aus dem Hammelfett beträgt hiernach 6587.

Nach *Laurent's* Analyse eines nach *Chevreul's* Methode aus Schweineschmalz dargestellten Oelsäurehydrats enthielt dieses 77,19—77,35 Kohlenstoff, 12,20—12,31 Wasserstoff und 10,61—10,34 Sauerstoff. Hieraus berechnet *Laurent* die Formel $C_{70}\,H_{128}\,O_5 + 2aq$, Atomgewicht 6675; allein die analysirte Oelsäure war von ihm im leeren Raum destillirt worden, was ohne Zersetzung nicht geschehen kann, so dafs diese Analyse keine Bürgschaft für die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure seyn kann.

In der neuesten Zeit unternahm *Varrentrapp* eine Untersuchung der Oelsäuren in dem Oel der süfsen Mandeln und des Ochsenfetts, beide waren frei von jeder Spur von eingemengter Margarin- oder Talgsäure. In 10 Analysen wurden im Maximo 77,18, im Minimo 76,35 Kohlenstoff
— 12,18 — 11,74 Wasserstoff gefunden. Aus den Analysen der in den Barytsalzen enthaltenen Säure ergaben sich für ihr Atomgewicht und ihre Zusammensetzung folgende Verhältnisse:

44 At. Kohlenstoff	3363,14	—	79,13
78 — Wasserstoff	486,70	—	11,45
4 — Sauerstoff	400,00	—	9,42
1 At. wasserfreie Oelsäure	4249,84	—	100,00

Das von *Chevreul* analysirte ölsaure Barytsalz enthielt 22,97 p. c., das von *Varrentrapp* untersuchte 18,38 p. c. Baryt. Für 100 Th. wasserfreier Säure verhalten sich beide = 4 : 3.

Das Oelsäurehydrat enthält hiernach 1 At. Wasser, welches in den neutralen Salzen vertreten ist durch ein Aeq. Metalloxid, und in 100 Theilen 77,10 Kohlenstoff und 11,44 Wasserstoff.

Das ölsaure Aethyloxid enthält nach dieser Formel 77,76 Kohlenstoff und 11,64 Wasserstoff, es wurden von *Varrentrapp* in 4 Analysen 77,80—77,95 Kohlenstoff und 11,81—12,09 Wasserstoff erhalten.

Das Natronsalz der von *Varrentrapp* untersuchten Säuren kristallisirt aus seiner heifs gesättigten Auflösung in Alkohol in weifsen Rinden und rundlichen Körnern; die Baryt- und Silbersalze sind weifs, unlöslich in Wasser. Das letztere wird beim Trocknen schwarz, es schrumpft unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die ihren weichen Zustand nicht verliert, beim gelindesten Erwärmen schmilzt das Silbersalz, es läfst sich in diesem Zustand auf Glas und Porcellan verbreiten und hinterläfst nach dem Glühen einen spiegelnden Ueberzug von 26—27 p. c. metallischem Silber.

Verhalten der Oelsäure bei der trocknen Destillation.

Oelsäurehydrat in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte erhitzt, kommt erst in einer hohen Temperatur zum Sieden, bei der Destillation erhält

man gasförmige und flüssige und feste Produkte, im Rückstande bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Das Gas, was sich entwickelt, ist durch Kali zum Theil absorbirbar, das darin nicht lösliche ist entzündlich und brennt mit hell leuchtender Flamme, wie ölbildendes Gas.

Wenn man das flüssige Produkt der Destillation der Oelsäure zu ungleichen Zeiten auffängt, so bemerkt man, dafs das zuerst übergehende zum grofsen Theil beim Erkalten erstarrt, das zuletztkommende bleibt flüssig. Im Ganzen ist das flüssige Produkt wenig gefärbt und setzt in der Kälte eine Menge kristallinischer Flocken und Nadeln ab. Der feste kristallinische Theil des Destillats ist vollständig in heifsem Wasser löslich, der flüssige Theil löst sich zum Theil in Alkalien, der gröfste Theil davon ist darin nicht löslich und besteht aus mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen von ungleichem Siedpunkt. Durch anhaltende Destillation mit Wasser gehen diese Kohlenwasserstoffverbindungen mit den Wasserdämpfen über, es bleibt das nicht flüchtige Oelsäurehydrat in dem Destillirapparat zurück. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist sehr flüssig, das Licht stark brechend, für sich der Destillation unterworfen fängt er an bei 160° zu sieden, die Temperatur erhöht sich zuletzt auf 280°, wo alles ohne Rückstand überdestillirt.

Die in Wasser lösliche kristallisirbare Säure, welche in der Destillation der reinen Oelsäure als das *einzige* feste Produkt auftritt, ist *Fettsäure*. Alle Oelsäuren, die aus Menschenfett, Hammelsfett, Ochsenfett, Olivenöl und den trocknenden Oelen, verhalten sich bei der trocknen Destillation vollkommen gleich, eben so alle Fette, Talge etc., welche eine flüssige Säure enthalten, sie liefern bei der trocknen Destillation Fettsäure, erkennbar an ihrer Löslichkeit in Wasser und an der Eigenschaft ihrer wässerigen Auflösung, in Bleisalzen einen weifsen Niederschlag zu bewirken.

Fettsäure (acidum sebacicum).

Formel der wasserfreien Säure $C_{10} H_{16} O_3$; des Hydrats $C_{10} H_{16} O_3 + aq$. (*Dumas, Redtenbacher.*) Symb.: Se + aq.

Entdeckt von *Thenard.*

Zur Darstellung der Fettsäure werden die flüssigen und festen Produkte der Destillation der Oelsäure, oder von allen fetten Körpern, welche Oelsäure enthalten, mit Wasser wiederholt so lange ausgekocht, als dieses beim Erkalten noch Kristalle absetzt. Die erhaltenen Kristalle sind Fettsäurehydrat, sie werden auf einem Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, wiederholt in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und erkalten lassen, bis die sich absetzenden Kristalle farblos sind und allen brenzlichen Geruch verloren haben.

Das Fettsäurehydrat erhält man auf diese Weise in weifsen perlmutterglänzenden, nadelförmigen und schmalblättrigen, äufserst lockern Kristallen, dem Benzoesäurehydrat sehr ähnlich. Es schmeckt und reagirt schwach sauer, verliert bei 100° nichts am Gewicht, schmilzt bei 127° zu einem farblosen Oel, was beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Veränderung; sein Dampf verursacht Kratzen im Schlunde, und besitzt den Geruch von verdampfendem Fett. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem leicht löslich, sowie in Alkohol und Aether.

Fettsaure Salze.

Die kalte wässerige Auflösung der Fettsäure bringt in Blei- und Silbersalzen weifse Niederschläge hervor. In ihren Salzen ist das Hydratwasser der Säure vertreten durch 1 Aeq. Metalloxid. Fettsaures Kali

($\overline{Se}$, KO) ist in Wasser sehr leichtlöslich, kristallisirbar in kleinen körnigen nicht zerfliefslichen Kristallen, welche sehr wenig in Alkohol löslich sind. Das Natron- und Ammoniaksalz sind beide sehr löslich; die löslichen fettsauren Salze bringen in Kalksalzen einen schwerlöslichen Niederschlag hervor ($\overline{Se}$, CaO [*Redtenbacher*]).

Fettsaures Silberoxid, $\overline{Se}$, AgO, ist ein weifser, käsiger, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag, welcher trocken erhitzt 51,64 p. c. Metall hinterläfst und ein weifses kristallinisches, der Fettsäure ähnliches Sublimat giebt.

Fettsaures Aethyloxid. $\overline{Se}$, AeO (*Redtenbacher*). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Fettsäurehydrat scheidet sich fettsaures Aethyloxid ab. Auf gewöhnliche Weise von Wasser und anhängender Säure gereinigt stellt es eine ölartige, farblose, sehr flüssige Flüssigkeit dar, von sehr angenehmem Melonengeruch, sie ist leichter als Wasser, wird bei —9° fest und kristallinisch, siedet über 100° und destillirt ohne Veränderung über.

Das Vorhandenseyn der Fettsäure in dem Destillationsprodukt irgend eines fetten Körpers kann als Beweis von der Gegenwart einer, den bekannten Oelsäuren ähnlichen Säure in letzterem angesehen werden. Es ist diefs die bestimmteste chemische Verschiedenheit der bei gewöhnlicher Temperatur festen fetten Säuren, welche keine Spur Fettsäure erzeugen, von den flüssigen Oelsäuren, durch deren Zersetzung in höherer Temperatur sie ausschliefslich gebildet wird.

Verhalten der Oelsäure gegen salpetrige Säure und Salpetersäure.

Elaidinsäure.

Ueber die Entdeckung der Elaidinsäure und des Elaidins siehe das Verhalten der fetten Oele zu salpetriger Säure.

Bildung der Elaidinsäure. Beim Zusammenbringen von fetten, nicht trocknenden Oelen mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure verlieren sie ihre flüssige Beschaffenheit und werden fest und hart. Die Aenderung in ihrer Beschaffenheit, welche sie hierbei erleiden, ist abhängig von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in den Oelen enthaltene Oelsäure, welche dadurch in eine feste kristallinische Säure, in Elaidinsäure verwandelt wird. Die fetten Oele enthalten ölsaures Glyceryloxid, gemengt oder verbunden mit margarin-, oder talgsaurem Glyceryloxid. Das ölsaure Glyceryloxid geht durch Berührung mit salpetriger Säure in elaidinsaures Glyceryloxid über, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallinisch ist; aus Olivenöl und andern Oelen dargestellt ist das elaidinsaure Glyceryloxid nicht rein, sondern mehr oder weniger gemengt mit margarinsaurem Glyceryloxid. Durch Kochen mit kaustischen Alkalien wird es wie alle festen Fette verseift, die alkalische Lösung enthält ein Gemenge von Elaidinsäure mit Margarinsäure. Man kennt keine zuverlässige Methode, um beide von einander zu trennen.

Darstellung der Elaidinsäure. Man leitet durch reines margarinsäurefreies Oelsäurehydrat, welches in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäfse enthalten ist, vier bis fünf Minuten lang einen Strom von salpetriger Säure, die man aus einem Gemisch von Kartoffelstärke mit Salpetersäure entwickelt. Nach einiger Zeit gerinnt die Oelsäure zu einer in grofsen Blättern kristallisirten Masse, welche mit kochendem Wasser von anhängender Salpetersäure getrennt, sodann in ihrem gleichen Volum Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen wird. Gewöhnlich erstarrt diese Auflösung nach 24 Stunden zu einer aus perlmutterglänzenden tafelförmigen

Kristallen bestehenden Masse, die man durch Filtration von der eingemengten gelbgefärbten Mutterlauge trennt, zwischen Fliefspapier auspreſst, und durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol reinigt. (*Meyer.*)

Reine Elaidinsäure stellt silberglänzende, weiche, der sublimirten Benzoesäure ähnliche Kristallblätter dar, sie schmilzt bei 44—45° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Sie ist in Alkohol aufserordentlich löslich, bei ihrem Schmelzpunkt in jeder Quantität damit mischbar; Weingeist von 60 p. c. löst bei gewöhnlicher Temperatur das fünffache seines Gewichts an Elaidinsäure (*Boudet*); ihre alkoholische Auflösung besitzt auf Lackmuspapier eine stark saure Reaction; in Aether ist sie weit weniger als in Alkohol löslich, sie ist unlöslich in Wasser. Die kristallisirte Elaidinsäure ist Elaidinsäurehydrat, welches beim Schmelzen mit Bleioxid 2,56 p. c. Wasser verliert. Der trocknen Destillation unterworfen geht sie, dem Anschein nach, zum grofsen Theil unzersetzt über. Das Destillat der reinen Säure giebt beim Auskochen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche Blei- und Quecksilbersalze trübt, ohne beim Erkalten Kristalle von Fettsäure abzusetzen. (*Meyer.*)

Elaidinsaure Salze.

Das Elaidinsäurehydrat zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet mit ihren Basen Salze, die sich in 6 — 8 Th. Wasser zu einem wasserhellen, sehr dicken Seifenleime lösen. Wird die Auflösung des elaidinsauren Natrons im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt, so löst sich reines neutrales elaidinsaures Natron auf, was beim Erkalten der Flüssigkeit in grofsen breiten, sehr glänzenden Blättern, dem kristallisirten Elaidinsäurehydrat sehr ähnlich, herauskristallisirt. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser trübt sich beim Vermischen mit vielem Wasser und setzt ein saures kristallinisches Salz ab.

Elaidinsaures Silberoxid enhält man in Gestalt eines weifsen voluminösen Niederschlags beim Vermischen des neutralen elaidinsauren Natrons mit einem löslichen Silbersalze. Frisch gefällt ist dieser Niederschlag in geringer Menge löslich in Wasser, Alkohol und Aether, er löst sich in Aetzammoniak mit bräunlicher Farbe, und scheidet sich daraus in der Kälte in kleinen säulenförmigen Kristallen wieder ab. (*Meyer.*)

Elaidinsaures Bleioxid und *Baryt* erhält man auf ähnliche Weise, sie stellen beide unlösliche weifse Niederschläge dar.

Elaidinsaures Aethyloxid. Zuerst dargestellt von *Laurent.* Nach *Meyer* erhält man es am besten beim Sättigen einer Auflösung von Elaidinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, wo es sich in Gestalt eines farblosen Oels abscheidet. Das elaidinsaure Aethyloxid ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, leichter wie Wasser, mit Aether und Alkohol mischbar, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist von 60 p. c., mit welchem man es von der beigemischten Elaidinsäure reinigen kann. Wird durch Destillation und wässerige Alkalien zersetzt. (*Meyer.*) Nach *Laurent*, welcher diesen Aether durch Erwärmen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat, Alkohol und Elaidinsäurehydrat darstellte, ist dieser Aether ölähnlich und gelb, sein spec. Gewicht ist bei 18° 0,868, er siedet bei 370°, wobei er unverändert überdestillirt, nicht zersetzbar durch wässerige Alkalien und löslich in concentrirter Schwefelsäure.

Elaidinsaures Methyloxid ist von *Laurent* dargestellt und in allen Eigenschaften ähnlich der vorherbeschriebenen Verbindung.

Elaidinsaures Glyceryloxid, Elaidin. Ueber seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 400 u. s. f.

Ueber die Zusammensetzung der Elaidinsäure.

Die Erzeugung der Elaidinsäure aus Oelsäure vermittelst salpetriger Säure ist bis jetzt unerklärt. Die Elaidinsäure ist nemlich nicht das einzige Produkt, was hierbei auftritt, sondern ihre Bildung ist stets begleitet von einem gelben ölartigen Körper, dessen Zusammensetzung unbekannt ist.

Die bei der Darstellung der Elaidinsäure erhaltenen Mutterlaugen liefern abgedampft nach fortgesetzter Trennung der sich bildenden Kristalle zuletzt ein dunkelrothes dickflüssiges Oel, was sich wenig in Wasser mit gelber, leicht in Alkalien mit blutrother Farbe löst, in letzteren ohne einen Seifenleim zu bilden. Aus dieser Auflösung wird diese Substanz durch Säuren, dem Anschen nach unzersetzt, wieder abgeschieden. (*Meyer.*)

Laurent machte die Beobachtung, dafs ölsaures Aethyloxid bei Berührung mit einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxidul, ohne seine äufsere Beschaffenheit zu ändern, in elaidinsaures Aethyloxid übergehe, und er erklärte die Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure durch eine einfache Aufnahme von Sauerstoff aus der salpetrigen Säure. Oelsäure und Elaidinsäure sind nach ihm Oxidationsstufen eines und desselben Radikals. Nach seiner Analyse eines Elaidinsäurehydrats, welches aus Elaidin dargestellt war und bei 42° schmolz, enthält diese Säure 76,40 Kohlenstoff, 12,27 Wasserstoff und 11,33 Sauerstoff, Verhältnisse, welche mit der Formel $C_{70}\ H_{156}\ O_8$ sehr nahe übereinstimmen. Das elaidinsaure Aethyloxid gab ihm 77,18 Kohlenstoff, 12,36 Wasserstoff und 10,46 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{78}\ H_{152}\ O_8 = C_{70}\ H_{152}\ O_6 + 2C_4\ H_{10}\ O$ entwickeln läfst. Die Formel $C_{70}\ H_{152}\ O_6$ fand eine weitere Stütze in seiner Analyse des Natronsalzes. Vergleicht man die Formel der Elaidinsäure, zu welcher *Laurent* gelangt ist, mit derjenigen, welche er für die Oelsäure annimmt (siehe S. 368), so ergiebt sich in der That eine sehr bestimmte Beziehung zwischen beiden; denn die wasserfreie Oelsäure enthält darnach 1 At. Sauerstoff weniger als die wasserfreie Elaidinsäure;

die Oelsäure ist nach *Laurent* $C_{70}\ H_{152}\ O_5 + 2aq$
die Elaidinsäure . . . . . $C_{70}\ H_{152}\ O_6 + 2aq.$

So einfach der Schlüssel zur Erklärung der Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure sich auch hiernach darstellt, so stehen seiner Wahrheit dennoch eine Menge Thatsachen entgegen. Die analysirte Elaidinsäure und Oelsäure waren nemlich beide nicht rein (die reine Elaidinsäure schmilzt bei 44—45°, nicht bei 42°) und die Oelsäure war destillirt worden, durch welche Operation sie zersetzt wird; zuletzt spricht gegen diese Entwickelung die Analyse der Oelsäure von *Varrentrapp* und die der Elaidinsäure von *Meyer*.

Aus Elaidinsäurehydrat, welches aus reinster margarinsäurefreier Oelsäure bereitet worden war und was bei 44—45° schmolz, erhielt *Meyer* in der Analyse 77,5 — 77,6 Kohlenstoff, 12,12 — 12,2 Wasserstoff und 10,2 Sauerstoff. In seiner Analyse des elaidinsauren Silberoxids erhielt er für das Aequivalent der wasserfreien Säure die Zahlen 3405,8 — 3436,0 — 3407,8 — 3428,4, welche sehr nahe mit einer Analyse des nemlichen Salzes von *Boudet*, 3406, dessen Säure den nemlichen Schmelzpunkt besafs, übereinstimmen. In dem Silbersalze fand *Meyer* ferner auf 29,772 Silberoxid im Mittel 55,5 Kohlenstoff und 8,5—8,6 Wasserstoff, was auf 2 Atome Silberoxid 72 At. Kohlenstoff und 132 At. Wasserstoff ausmacht. Hieraus entwickelt *Meyer* folgende Formeln:

Für die wasserfreie Säure	in 100 Th.	Wasserhaltige Elaidinsäure	in 100 Th.
72 At. Kohlenstoff 5503,32	— 78,040;	72 At. Kohlenstoff 5503,32	— 80,611
136 — Wasserstoff 848,60	— 12,034;	132 — Wasserstoff 823,64	— 12,065
7 — Sauerstoff 700,00	— 9,926;	5 — Sauerstoff 500,00	— 7,324
7051,92	100,000	6826,96	100,000

Die Zusammensetzung des elaidinsauren Aethyloxids stimmte in *Meyer's* Versuchen sehr genau mit der hier angenommenen Formel.

Meyer beobachtete ferner, dafs die Verwandlung des ölsauren Aethyloxids in elaidinsaures von einer ähnlichen gelben Materie begleitet ist, wie die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäurehydrat; es gelang ihm nicht, aus *Elaidin* (siehe diesen Körper) eine Säure zu erhalten, deren Schmelzpunkt höher als 42° war, und diese letztere Säure gab ihm ein Silbersalz, welches 28,2—28,3 anstatt 27,7 bis 27,8 p. c. metallisches Silber hinterliefs, deren Atomgewicht demgemäfs nur 3327 oder 3316 betrug.

Wenn man von 2 At. Oelsäurehydrat nach *Varrentrapp's* Analyse die Elemente von 1 At. Elaidinsäurehydrat abzieht, so bleibt ein Körper, welcher Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnisse wie in dem Acetyl enthält.

2 At. Oelsäurehydrat	C_{68}	H_{160} O_{10}
ab 1 — Elaidinsäurehydrat	C_{72}	H_{156} O_7
	C_{16}	H_{24} O_3.

Beim Hinzutreten von Sauerstoff aus der salpetrigen Säure zu den Elementen des Oelsäurehydrats kann sich mithin Elaidinsäure und Essigsäure bilden. Die Entstehung der Essigsäure ist bei dieser Verwandlung nicht nachgewiesen; wie oben erwähnt bildet sich hierbei ein gelber oder rother ölartiger Körper, welcher Stickoxid oder eine ähnliche Stickstoffverbindung zu enthalten scheint, da er mit Kali neutralisirt und mit Eisenvitriol versetzt schwarzbraun gefärbt wird. Die gleichzeitige Entstehung dieses gelben Oels scheint eine Bedingung zur Bildung der Elaidinsäure zu seyn, da durch keinen anderen Oxidationsprocefs (Behandlung der Oelsäure z. B. mit übermangansauren Salzen und Schwefelsäure, oder schwefelsaurer Chromsäure) die Verwandlung der Oelsäure bewirkt wird.

Oxidationsprodukte der Oelsäure.

Das Verhalten der Oelsäure gegen Salpetersäure ist von *Laurent* beschrieben worden, seine Untersuchung führte ihn zur Entdeckung einer Anzahl von neuen Säuren, von denen bis zu ihm nur eine einzige, nemlich die Korksäure, bekannt war. Seine Versuche sind von *Bromeis* wiederholt und in ihren Hauptresultaten vollkommen bestätigt worden. Die Oelsäure, welche *Laurent* in seinen Versuchen anwandte, war aus Olivenöl ohne weitere Reinigung dargestellt, sie enthielt eine nicht unbeträchtliche Menge Margarinsäure, so dafs der Ursprung der gleich zu beschreibenden Verbindungen aus der Oelsäure allein nicht abgeleitet werden kann. *Bromeis* bediente sich der rohen talgsäurehaltigen Oelsäure, so wie sie bei der Stearinsäurefabrikation erhalten wird. Bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure von 1,42 mufs die letztere mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt werden; im concentrirten Zustande wirkt sie so heftig ein, dafs durch die entstehende Gasentwickelung ein grofser Theil der Masse aus den Gefäfsen herausgeschleudert wird. Die Verdünnung der Salpetersäure über das angegebene Verhältnifs hinaus hat keinen nachtheiligen Einflufs, nur wird dadurch die Einwirkung verlangsamt. Nach der ersten jedesmal heftigen Einwirkung der Salpetersäure wird der Gang der Operation ruhig und gleichförmig. *Laurent* beobachtete bei Anwendung von concentrirter Säure eine Verdickung der Oelsäure zu einer harzigen Masse, was *Bromeis* nicht bemerkte; die Oelsäure wird bei fortgesetzter Digestion mit Salpetersäure immer dünnflüssiger, wobei ihr Volumen nach und nach abnimmt, und zuletzt verschwindet sie bei gehöriger Erneuerung der Salpetersäure völlig.

Die bei dieser Operation überdestillirende Salpetersäure besitzt einen eignen, die Respirationswerkzeuge heftig angreifenden Geruch, welcher durch Neutralisation der Säure mit einer Basis nicht verschwindet. Wird das mit kohlensaurem Natron gesättigte Destillat einer neuen Destillation unterworfen, so geht mit dem Wasser ein flüchtiges, auf dem Wasser schwimmendes, sehr dünnflüssiges Oel in geringer Menge über, dem dieser Geruch angehört.

Läfst man nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die talgsäurehaltige Oelsäure die Mischung über Nacht ruhig an einem kalten Orte stehen, so findet man die Oelsäure zu einer halbfesten kristallinischen Masse erstarrt, welche durch Pressen zwischen trocknem Papier und Reinigung durch häufige Kristallisation aus Alkohol etc. bei 60° schmilzt und genau die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung der Margarinsäure zeigt. (*Bromeis*). In einem andern Versuche erhielt *Bromeis* aus ganz reiner Oelsäure durch die nemliche Behandlung eine sehr geringe Menge einer weifsen festen Masse, die erst bei 80° schmolz und bei 70° erstarrte, in Kali sich mit rother Farbe löste. Bei Zusatz einer Säure zu dieser alkalischen Lösung schied sich eine sehr kleine Menge eines dicken braunen Oels ab, was bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb.

Laurent erhielt aus margarinsäurehaltiger Oelsäure, nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure, eine feste kristallinische Säure, welche er für Elaidinsäure erklärt. Schmelzpunkt und Zusammensetzung dieses Produkts sind von ihm übrigens nicht untersucht worden.

Die salpetersaure Auflösung der Oelsäure enthält *Korksäure, Azelainsäure* (?), *Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure* und ein in Salpetersäure lösliches Oel; Korksäure ist, der Menge nach, das Hauptprodukt.

Bei der Darstellung der Oxidationsprodukte der Oelsäure verfährt man am besten auf die Weise, dafs man die Oelsäure mit ihrem doppelten Volum Salpetersäure im Anfang zum Sieden erhitzt und nach erfolgter heftiger Einwirkung die Mischung auf einem Sandbade in gelinder Wärme digerirt, so lange man noch Gasentwickelung bemerkt; die salpetersaure Auflösung wird alsdann von der obenaufschwimmenden öligen Flüssigkeit getrennt und mit stets erneuerten Portionen Salpetersäure auf die nemliche Weise behandelt, bis dafs die Oelsäure ganz oder beinahe gänzlich verschwunden ist.

Die in diesen auf einander folgenden Operationen erhaltenen salpetersauren Auflösungen werden auf die Hälfte abgedampft und sich selbst überlassen, oder geradezu einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, wo sie zu einer gelblichweifsen kristallinischen Masse erstarren. Man bringt den Brei auf einen grofsen Glastrichter, in dessen Spitze man etwas Asbest einlegt, läfst die Mutterlauge abfliefsen und verdrängt sie völlig durch fortgesetztes Aufgiefsen von kleinen Quantitäten kalten Wassers.

Die auf dem Trichter bleibende Korksäure vereinigt man sodann durch wiederholte Auflösung in siedendem Wasser; gewöhnlich scheidet sich bei der ersten und zweiten Auflösung im Wasser eine geringe Menge eines im Wasser zu Boden sinkenden unlöslichen, in Salpetersäure löslichen fettartigen Körpers ab, welcher bei 30° kristallinisch erstarrt und sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst. Aus Alkohol kristallisirt besitzt derselbe die Eigenschaften einer weifsen sehr schmelzbaren fetten Säure.

Nach den Versuchen von *Bromeis* ist die auf dem angegebenen Wege dargestellte Korksäure völlig rein und von constanter Zusammensetzung (siehe S. 355) Nach *Laurent* hingegen ist sie gemengt mit Azelainsäure, die sich von der Korksäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Die kristallisirte Azelainsäure ist nach der Analyse von *Laurent* der procentischen Zusammensetzung nach identisch mit dem Korksäurehydrat, sie ist aber nach ihm schmelzbarer wie Korksäure und zeigt nach dem Erkalten nicht die deutlich kristallinische Beschaffenheit derselben; ihr Aequivalent ist nach *Laurent* 1202,..., demnach um das Gewicht eines Atoms Wasser höher als das Atomgewicht der kristallisirten Korksäure (1098,83). *Laurent* berechnet hiernach für die kristallisirte Azelainsäure die Formel $C_{10} H_{16} O_4 + aq$. Azelainsaures Ammoniak giebt beim Zusatz von Chlor-Barium, -Strontium und -Magnesium bei Zusatz von Alkohol keine Niederschläge, was sie von der Korksäure ebenfalls unterscheiden soll (*Laurent*). Diese Reactionen können nicht als zuverlässig angesehen werden, da *Laurent* selbst bemerkt, dafs die von ihm dargestellte Azelainsäure sehr viel Korksäure enthielt, da die Korksäure nicht unlöslich im Aether ist.

Pimelinsäure.

Formel $C_7 H_{10} O_5 + aq.$ (*Laurent, Bromeis.*)

Entdeckt von *Laurent.*

Zur Darstellung dieser Säure werden die sauren Mutterlaugen, aus denen sich die Korksäure abgesetzt hat, abgedampft und von Zeit zu Zeit erkalten lassen. Die ersten Kristallisationen bestehen grofsentheils aus Korksäure, später erhält man Pimelinsäure, leicht unterscheidbar von der Korksäure, insofern diese in fettartigen weichen Nadeln oder Blättchen anschiefst, während die Pimelinsäure kristallinische harte Körner bildet, deren Härte durch Reiben mit einem Glasstabe leicht bemerkbar ist. Man mufs, um alle Pimelinsäure zu erhalten, die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, mehrere Tage ruhig stehen lassen; durch Concentriren und Abdampfen würde man sie gemengt mit Adipinsäure erhalten.

Zur Reinigung der erhaltenen Kristalle der Pimelinsäure von der Korksäure werden sie zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol rasch abgespült, in welchen Flüssigkeiten sich die Korksäure bei weitem schneller löst als die körnigen Kristalle der Pimelinsäure. Man reinigt die letztern alsdann vollkommen durch wiederholte Kristallisationen aus heifsem Wasser.

Die reine Pimelinsäure stellt weifse, harte Körner dar, welche unter dem Vergröfserungsglase eine strahlige Beschaffenheit zeigen; sie ist geruchlos, schmeckt stärker sauer als Korksäure, unveränderlich an der Luft und bei 100°. Sie schmilzt bei 134° (*Bromeis*), bei 114° (*Laurent*) und sublimirt ohne Rückstand in schönen weifsen, federförmigen, seidenglänzenden Blättchen. Sie löst sich bei 18° in 35 Th. Wasser, leichter in heifsem, und ist löslich in Alkohol, Aether und ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure.

Pimelinsaures Ammoniak bringt in Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk- und Kupfersalzen keinen Niederschlag hervor. Pimelinsaures Silberoxid, $C_7 H_{10} O_5 + AgO$ (*Bromeis, Laurent*), ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Adipinsäure und *Lipinsäure.*

Die Mutterlaugen, aus denen sich die beschriebenen Verbindungen abgesetzt haben, enthalten noch andere in Wasser lösliche kristallisirbare Säuren; man erhält sie durch vorsichtige Entfernung der Salpetersäure, in der sie gelöst sind; diefs mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen, indem sonst der Fall eintritt, dafs sich die Masse plötzlich zersetzt und schwarz wird. Man mufs deshalb nach zeitweiliger Verdampfung die Flüssigkeit zwei bis drei Tage zum Kristallisiren hinstellen, die abgesetzten Kristalle von der Mutterlauge trennen, abwaschen und die Flüssigkeiten weiter verdampfen, bis sie aufhören Kristalle zu geben. (*Laurent.*)

Man vereinigt alle erhaltenen Kristalle und reinigt sie durch neue Kristallisationen; bei der ersten Auflösung in reinem Wasser scheidet sich stets eine geringe Menge eines in Salpetersäure löslichen öligen Körpers ab, den man von den Flüssigkeiten sorgfältig trennt. Die Mutterlaugen, welche übrig bleiben, enthalten eine im Wasser sehr lösliche Säure, welche nicht untersucht ist (*Laurent*). Die Kristalle bestehen aus *Adipin-* und *Lipinsäure*, sie sind braun gefärbt, wodurch sie sich von der Pimelinsäure unterscheiden. Zur Trennung beider Säuren löst man sie in Aether und läfst die filtrirte Auflösung verdunsten. Die Kristalle, welche sich abgesetzt haben, wenn die Hälfte des Aethers sich verflüchtigt hat, trennt man von der überstehenden Flüssigkeit und läfst sie weiter verdampfen; man behandelt die zwei erhaltenen Kristallisationen, eine jede für sich, mit kochendem Alkohol und erhält einerseits eine in abgerundeten Körnern kristallisirte Säure, die *Adipinsäure*, und eine andere, welche in schönen verlängerten Lamellen kristallisirt, die letztere ist *Lipinsäure*. Durch weitere Kristallisationen erhält man beide vollkommen rein.

Adipinsäure.

Die Adipinsäure kristallisirt in rundlichen, zuweilen halbkugelförmigen strahligen Massen; sie ist meistens bräunlich gefärbt, sehr löslich in siedendem Wasser, von weniger saurem Geschmack als die Pimelinsäure; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Bei 130° schmelzen die Kristalle, in höherer Temperatur destilliren sie ohne Veränderung; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer Masse ziemlich langer abgeplatteter Nadeln.

Das adipinsaure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium, -Calcium, schwefelsaure Bitterde, -Manganoxidul, -Nickeloxid, -Cadmiumoxid, salpetersaures Blei- und Kupferoxid werden von seiner Auflösung nicht gefällt. Durch die Nichtfällung der Blei- und Kupfersalze unterscheidet sich die Adipinsäure von der Pimelinsäure.

Ein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxid bringt in adipinsaurem Ammoniak einen weifsen Niederschlag hervor.

Eisenchlorid wird davon mit schwach ziegelrother Farbe gefällt.

Nach der Analyse des adipinsauren Baryts ist das Aequivalent der wasserfreien Säure 806,... (*Laurent*).

100 Theile enthalten (*Laurent*):

Kohlenstoff	50,10	—	49,77
Wasserstoff	6,97	—	6,88
Sauerstoff	42,93	—	43,35

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_6 H_8 O_5$ für die wasserfreie und $C_6 H_{10} O_4 = C_6 H_8 O_5 + aq$ für die kristallisirte Säure. Sie besitzt im kristallisirten Zustande die nemliche Zusammensetzung wie der Oxaläther. (*Laurent.*)

Auf diesem von *Laurent* angegebenen Wege erhielt *Bromeis* eine im Aeufsern der eben beschriebenen ganz ähnliche Säure, doch von abweichender Zusammensetzung. Sie schmilzt nicht wie diese bei 130° C. (*Laurent*), sondern erst bei 145° C.

Nach 2 Analysen ihres Silbersalzes ist das Aequivalent der wasserfreien Säure nach *Bromeis* 1886, nach dem Barytsalz 1800.

100 Theile der wasserhaltigen Säure enthalten:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	50,25	—	50,79
Wasserstoff	7,06	—	6,50
Sauerstoff	42,69	—	42,71
	100,00		100,00

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung dieser Säure folgende Formel: $C_{14} H_{18} O_7 + 2aq$, und verglichen mit der Pimelinsäure entsteht sie aus dieser, indem in zwei Atomen derselben 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt wird durch 1 Aeq. Sauerstoff. (*Bromeis.*)

Lipinsäure.

Die Lipinsäure kristallisirt in verlängerten, stumpf zugespitzten Blättchen, sie sind gewöhnlich in Gruppen vereinigt, unter welchen man einzelne dickere, unregelmäfsige, abgerundete Kristalle findet, die man von den andern trennt.

Die Lipinsäure ist in Wasser löslicher als die beschriebenen andern Säuren, sie löst sich in Aether und Alkohol, und kristallisirt aus letzterem in besonderer Schönheit. Beim Erhitzen schmilzt und verflüchtigt sich die Lipinsäure und erstarrt nach dem Erkalten zu einer faserigen Masse. Während dem Erkalten setzen sich auf den festgewordenen Theilen schöne rechtwinkliche Nadeln an. In einer Retorte erhitzt, destillirt sie unver-

ändert über, in dem oberen Theile des Gefäfses sublimirt sie in langen Nadeln.

Wird die kristallisirte Säure allmählig erhitzt, so verliert sie Wasser und schmilzt bei 140—145°. Der Dampf, den sie verbreitet, ist erstickend und reizt zum Husten.

Das lipinsaure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium und -Calcium werden durch seine Auflösung anfänglich nicht gefällt, nach einiger Zeit bilden sich aber in den Mischungen Kristalle. Es giebt mit Mangan- und Bittererdesalzen keine Niederschläge. Eisen-, Kupfer- und Silbersalze werden davon gefällt. 100 Theile Lipinsäure enthalten

	im kristallisirten Zustande		sublimirt
Kohlenstoff	41,15	—	46,59
Wasserstoff	5,50	—	4,39
Sauerstoff	53,35	—	49,12

Für die Zusammensetzung der ersteren entwickelt hieraus *Laurent* die Formel $C_5 H_8 O_5$, für die der sublimirten die Formel $C_5 H_6 O_4$.

Sie ist ganz auf demselben Wege von derselben Form erhalten, doch nicht näher untersucht und besitzt in ihrem Aeufsern die gröfste Aehnlichkeit mit der Oxalsäure, von welcher sich bei diesem ganzen Procefs übrigens keine Spur bildet. (*Bromeis.*)

Azoleinsäure.

Die ölige Flüssigkeit, welche auf der Salpetersäure bei der Behandlung des Olivenöls mit Salpetersäure schwimmend zurückbleibt, zeigt bei der Destillation für sich eine Zersetzung unter Schwärzung; gegen das Ende hin sublimirt eine weifse, wenig schmelzbare pulvrige Substanz. Wird der ölige Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Aethyloxidverbindung der Azoleinsäure. Durch Zersetzung derselben mittelst einer weingeistigen Auflösung von Kali und Zusatz von Salzsäure scheidet sich Azoleinsäure ab; sie ist flüssig und ölartig, unlöslich in Wasser, löslich in kochender Salpetersäure und daraus fällbar durch Wasser, durch sehr langes Kochen damit wird sie in eine lösliche kristallisirbare Säure verwandelt.

Obwohl kein Grund vorhanden ist, diese Säure für rein anzusehen, so hat *Laurent* nichtsdestoweniger ihre Zusammensetzung bestimmt. Sie enthielt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,68
Wasserstoff	10,71
Sauerstoff	25,61
	100,00

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_{15} H_{26} O_4$.

Das auf der Salpetersäure zurückbleibende Oel ist nach dem Waschen mit Wasser ganz klar, ziemlich dünnflüssig und von äufserst intensiv bitterm Geschmack. Es besteht aus mehrern fetten Säuren, wovon sich eine nur, mit Alkohol gelinde erwärmt und längere Zeit stehen gelassen, sehr leicht ätherificirt, welches schneller vor sich geht bei Zusatz von wenig Schwefelsäure. Das Destillat dieser alkoholischen Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz von Wasser und scheidet eine geringe Menge eines entschieden nach buttersaurem Aethyloxid riechenden sehr flüchtigen ätherartigen Körpers aus, der bei Zusatz von mehr Schwefelsäure durch gewöhnlichen Schwefeläther verunreinigt ist. Er zeigt destillirt und über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt eine constante Zusammensetzung, die sich jedoch mit der von *Laurent* in der Azoleinsäure angegebenen bis jetzt nicht vereinigen läfst. Hat man bei der Destillation der alkoholischen Auflösung ein wenig einer unorganischen Säure zugesetzt, so schwärzt sich der Rückstand in der Retorte. Hat man Schwefelsäure zugesetzt, so bekommt man zuletzt deutlich Schwefeläther, Aetherin und schwefelige Säure. (*Bromeis.*)

Bei Digestion gleicher Gewichtstheile Oelsäure und Salpetersäure entsteht nach *Laurent* unter andern Produkten *Oenanthsäure*. Wird nach 2—3 Stunden die Salpetersäure von dem ungelösten Theil der fetten Säuren abgegossen, die letzteren mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, der Auflösung ihr halbes Gewicht Alkohol zugesetzt und eine Zeitlang in einer Retorte im Sieden erhalten, so verwandeln sich die fetten Säuren in Aethyloxidverbindungen. Der hierbei überdestillirende Alkohol trübt sich bei Wasserzusatz, es scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher den Geruch und die Eigenschaften des önanthsauren Aethyloxids besitzt, für was ihn *Laurent* auch hält. Allein die Zusammensetzung dieser Materie weicht von der des önanthsauren Aethyloxids ab, und da der Buttersäure-Aether, so wie die Aetherarten, welche die Säuren in dem Ricinusöl bilden, den Geruch und die Eigenschaften des Oenanthäthers ebenfalls besitzen, so bleibt die Entstehung der Oenanthsäure auf diesem Wege zweifelhaft. *(Bromeis)*. Buttersäure und Pimelinsäure unterscheiden sich von einander durch 1 Aeq. Wasserstoff, was die erstere mehr enthält.

Verhalten der Oel- und Elaidinsäure bei Berührung mit Alkalien in hohen Temperaturen.

Wenn man Oelsäure- oder Elaidinsäurehydrat mit dem dreifachen Volum einer starken Lauge von Aetzkali unter beständigem Umrühren in einer Silberschale bis zu dem Zeitpunkte erhitzt, wo das Wasser entfernt ist und das Kalihydrat zu schmelzen beginnt, so bemerkt man ein starkes Aufblähen, verursacht durch eine Entwickelung von reinem Wasserstoffgas. Das Freiwerden von Wasserstoffgas beweist auf eine evidente Weise, dafs in dieser Operation Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Oelsäure tritt. Unterbricht man bei diesem Zeitpunkte die Operation, so hat man eine braungelbe Masse, welche eine neue aus der Oelsäure entstandene fette Säure und eine beträchtliche Menge Essigsäure enthält. Uebergiefst man die Masse mit wenig kaltem Wasser, so löst sich das freie Kali, so wie das essigsaure Kali auf, und die Verbindung der neuen Säure mit Kali begiebt sich auf die Oberfläche der alkalischen Lauge, in der sie nur bei einem gewissen Grade der Verdünnung mit Wasser löslich ist. Man kann auf diese Weise den gröfsten Theil des Alkali's von der entstandenen Seife entfernen. Diese Lauge giebt, mit etwas Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und destillirt, eine reichliche Quantität von Essigsäure. Die obenaufschwimmende Seife wird alsdann in reinem Wasser gelöst und zur weiteren Reinigung wiederholt durch Zusatz von Kochsalz zu dieser Auflösung abgeschieden.

Durch verdünnte Salz- oder Weinsäure scheidet man zuletzt die fette Säure vom Kali, und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. Sie kristallisirt aus Alkohol in feinen glänzendweifsen Nadeln, welche bei 62° schmelzen und nach dem Erkalten grobblätterig kristallinisch erstarren; sie fühlt sich trocken wie Talgsäure an, und läfst sich in einem Mörser zu Pulver zerreiben.

Die Elaidinsäure liefert, auf die nemliche Weise behandelt, eine in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung identische Materie.

Varrentrapp, welcher diese Säure entdeckte und einer Untersuchung unterwarf, erhielt bei der Analyse 75,3 bis 75,5 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff. Das Silbersalz dieser Säure enthielt 31,3 — 31,63 Silberoxid, woraus sich für ihr Atomgewicht die Zahl 3162 berechnet. Hieraus entwickelt sich folgende Formel für die Zusammensetzung des Hydrates dieser Säure:

32 At.	Kohlenstoff	2445	—	75,69
62 —	Wasserstoff	386	—	11,97
4 —	Sauerstoff	400	—	12,34
		3231		100,00

Die wasserfreie Säure ist hiernach $C_{32} H_{60} O_5$, das Silbersalz $C_{32} H_{60} O_5 + AgO$. Der Formel nach unterscheidet sich diese Säure von der von *Fremy* und *Stenhouse* entdeckten Palmitinsäure durch 2 At. Wasserstoff, den die letztere mehr enthält.

Das *Natronsalz* dieser Säure stellt, aus Alkohol kristallisirt, ein seidenglänzendes sehr feinschuppiges Pulver dar, in 6 Th. Wasser gelöst bildet es einen zähen durchsichtigen Seifenleim. Das Silbersalz ist blendend weifs, sehr locker und etwas gallertartig, wenn es aus kalten Lösungen gefällt ist; aus heifsen Flüssigkeiten scheidet es sich körnig kristallinisch ab.

Wenn man von der Formel der Oelsäure, so wie sie von *Varrentrapp* festgestellt worden ist, die Formel der eben beschriebenen neuen Säure abzieht, so bleibt Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnifs wie im Radikal der Essigsäure.

	1 At. Oelsäure	$C_{44} H_{78} O_4$
ab	1 At. der neuen Säure	$C_{32} H_{60} O_5$
	bleibt	$C_{12} H_{18} O$ oder $3(C_4 H_6) + O$.

Beim Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff aus 8 Atomen Wasser müssen hierbei 3 Atome Essigsäure $3(C_4 H_6) + 9O$ gebildet und 8 Aeq. Wasserstoffgas abgeschieden werden.

Die Entwickelung der Entstehung dieser Säure aus Elaidinsäure stellt sich in einer nicht minder einfachen Form dar. Ein Atom Elaidinsäure und 7 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 2 Atomen der neuen Säure und 2 At. Essigsäure.

1 At. Elaidinsäure	$C_{72} H_{132} O_5$	2 At. der neuen Säure	$C_{64} H_{120} O_6$
7 — Sauerstoff	O_7	2 — Essigsäure	$C_8 H_{12} O_6$
	$C_{72} H_{132} O_{12}$		$C_{72} H_{132} O_{12}$

Ricinsäuren.

Durch Zersetzung von Ricinusölseife mit Mineralsäuren oder Weinsäure erhält man ein Gemenge von zwei fetten Säuren, von denen die eine fest und kristallisirbar ist, während die andere eine ölartige Beschaffenheit besitzt. Dieses Gemenge ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von rothgelber Farbe, geruchlos, von sehr scharfem Geschmack. Sich selbst überlassen trübt es sich und es scheidet sich daraus eine kristallinische Materie in geringer Menge aus, welche, zwischen Papier gepreſst und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen darstellt, welche in ihrem Ansehen der Fettsäure ähnlich sind. Diese Substanz, welche *Bussy* und *Lecanu* mit *Margaritinsäure* bezeichnen, schmilzt erst bei 130°, kommt bei einer höheren Temperatur ins Sieden, wobei sie zersetzt wird. Sie verbindet sich mit den Alkalien zu seifenartigen Salzen, und mit Magnesia zu einer in Alkohol unlöslichen Verbindung. Sie enthält in 100 Th. 70,50 Kohlenstoff, 10,81 — 11,00 — 10 Wasserstoff und 18,69 — 18,50 — 18,60 Sauerstoff (*Bussy & Lecanu*), welches Verhältnifs *Laurent* durch die Formel $C_{35} H_{62} O_6$ ausdrückt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist unbekannt.

Die ölartige fette Säure, von welcher man die Margaritinsäure getrennt hat, wird bei —6° fest; es ist eine eigenthümliche Säure, fähig mit Basen Salze zu bilden, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol auszeichnen; ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Verhalten sind unbekannt.

Destillationsprodukte des Ricinusöls siehe Verhalten der fetten Oele bei der Destillation.

Palminsäure, *Palmin*, siehe Verhalten der fetten Oele gegen salpetrige Säure.

Anhang zu Ricinussäure.

Ricinusöl (Ol. Ricini, Palmae Christi, de Kerva). Aus den Samen von *Ricinus communis L.* durch Auspressen zu erhalten. Blafsgelbes, fast weifses (oft im Handel braun vorkommendes), zähes, dickflüssiges Oel. Geruchlos und von mildem Geschmack. Spec. Gewicht 0,954. In der Kälte erstarrt es langsam. Besteht aus leicht schmelzbarem Stearin (Margarin) und Elain, von anderer Zusammensetzung als die der übrigen fetten Oele. Das ganze Oel besteht nach *Saussure* aus 74,18 Kohlenstoff, 11,03 Wasserstoff und 14,79 Sauerstoff. Ist also eins der sauerstoffreichsten Fette. Wird bald rancid und nimmt dann einen äufserst scharfen, kratzenden Geschmack an, der im Schlunde lange anhält. Hierbei und bei der Verseifung, so wie bei der trocknen Destillation (wobei sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt) bilden sich die S. 379 erwähnten eigenthümlichen Säuren. Trocknet langsam an der Luft aus. Mit salpetriger Säure und kaltbereiteter Quecksilbersolution wird es, obwohl sehr langsam, fest und in eine von Elaidin verschiedene Substanz verwandelt. — Das Ricinusöl ist mit absolutem Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. Mit gebrannter Magnesia läfst sich ihm die Schärfe nehmen. — Seine Verfälschung mit einem andern fetten Oel läfst sich leicht entdecken, wenn man es mit gleichen Theilen absolutem Weingeist schüttelt, wo sich nichts ausscheiden darf. Soll auch zuweilen mit Crotonöl verfälscht vorkommen. Der äufserst scharfe Geschmack, und wenn es hellgelb ist, auch der scharfe Dunst, den es beim Erwärmen entwickelt, so wie seine heftige purgirende Eigenschaft und die geringere Löslichkeit in Alkohol, zeigen diese Verunreinigung an. — Wird innerlich, als Laxirmittel, gegen den Bandwurm u. s. w., gegeben. — Ueber sogenanntes *künstliches Ricinusöl* s. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 59.

Anhang.

In der Natur vorkommende Fettarten.

Unter fetten Körpern begreift man im Allgemeinen eine Klasse von Verbindungen, welche organische Säuren enthalten in Verbindung mit Glyceryloxid. Sie stellen eine eigenthümliche Art von Salzen dar, welche künstlich noch nicht hervorgebracht werden konnten. In den animalischen Körpern finden sie sich vorzüglich häufig in dem Zellgewebe; im Pflanzenreich in dem Samen, Samenlappen und in dem den Samen umgebenden Fleische (Oliven); sehr selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*). Im flüssigen oder geschmolzenen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen es durchscheinend. Diese Flecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Metalloxide zerlegt; durch erstere, insofern sie sich des Glyceryloxids bemächtigen oder dasselbe zerstören; durch die Alkalien, indem diese sich mit den organischen Säuren verbinden und Glyceryloxid abscheiden, was sich in dem Moment des Freiwerdens mit Wasser zu Glyceryloxidhydrat verbindet.

Die letztere Zersetzungsweise hat man früher für einen eigenthümlichen Zersetzungsprocefs gehalten und *Verseifung*, *Verseifungsprocefs* genannt, bis *Chevreul* durch eine Reihe bewundernswürdiger Untersuchungen den wahren Vorgang aufklärte und seine Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Zersetzungsweisen der Salze nachwies.

Die am häufigsten vorkommenden Fettarten sind Verbindungen des Glyceryloxids mit Talgsäure, Margarin- und Oelsäure; sie finden sich stets gemengt mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen. Bis jetzt hat man keine einzelne dieser Verbindungen, ohne von einer andern begleitet zu seyn, in der organischen Natur angetroffen.

Wie sich aus den Eigenschaften des talgsauren Glyceryloxids, was wir Stearin, des margarinsauren Glyceryloxids, was wir Margarin, und des ölsauren Glyceryloxids, was wir Olein in dem Folgenden nennen wollen, von selbst ergiebt, so ist der Zustand dieser Gemenge je nach dem Vorwalten der einen oder andern dieser Verbindungen verschieden. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Gemenge heifsen *Talgarten*, sie enthalten Stearin oder Margarin in überwiegender Menge; die flüssigen Verbindungen heifsen *fette Oele*, in diesen ist das Olein vorherrschend; zwischen beiden stehen die *Schmalz*arten, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche und salbenartige Beschaffenheit haben.

Gewöhnlich sind die fetten Körper geruchlos; bei allen, welche sich durch einen eigenthümlichen Geruch vor den andern auszeichnen, ist von *Chevreul* bewiesen worden, dafs derselbe abhängig ist von der Beimischung einer Glyceryloxidverbindung einer eigenthümlichen flüchtigen Säure; diefs ist namentlich der Fall bei der Butter, dem Bockstalg und den Thranarten; ihre Eigenschaften sind bei der Buttersäure, Hircin- und Delphinsäure angegeben worden.

Die Talgarten schmelzen ohne Ausnahme leichter als die Säure oder das Säuregemenge, welches sie enthalten; in der Kälte werden sie härter; im etwas erwärmten Zustande zwischen Papier oder Tuch einem starken Druck unterworfen, läfst sich ein grofser Theil des Oleins davon trennen. Der auf diese Weise behandelte Talg ist weniger schmierig, fester, härter und minder leicht schmelzbar.

Die fetten Oele verhalten sich in niederen Temperaturen den Talgarten vollkommen ähnlich; die kristallisirbaren festen Verbindungen, die sie in Olein gelöst enthalten, scheiden sich entweder rein oder mit Olein verbunden aus; sie werden in hohen Kältegraden fest oder erhalten die Consistenz der Schmalzarten. Im festen oder weichen Zustande gepreſst läfst sich das Olein, als das Auflösungsmittel, wie eine Mutterlauge eines Salzes, von den festgewordenen Theilen trennen, und diese behalten alsdann bei gewöhnlicher Temperatur ihren festen Zustand bei. Auf diesem mechanischen Wege gelingt es, alle fetten Oele in Gemenge von kristallisirbaren Glyceryloxidverbindungen und in flüssigbleibende Verbindungen zu trennen.

Die erhaltenen festen Verbindungen schmelzen bei verschiedenen Wärmegraden, und diese Verschiedenheit wird bei übrigens grofser Aehnlichkeit in den äufseren Eigenschaften entweder durch beigemengtes Olein bedingt, oder es sind chemische Verbindungen in bestimmten Verhältnissen von Olein mit Margarin oder Stearin. Diefs ist namentlich bei dem kristallisirbaren Bestandtheil des Olivenöls und dem festen Theil der Cacaobutter, wie von *Pelouze* und *Boudet* bewiesen worden, der Fall.

Die Oele trennen sich durch ihr Verhalten an der Luft, gegen salpetrige Salpetersäure oder gegen salpetersaures Quecksilberoxidul in zwei wohl unterschiedene Klassen.

Die eine dieser Klassen umfafst die sogenannten *trocknenden Oele*, die andern heifsen eigentliche *fette Oele*. Die trocknenden Oele besitzen die Fähigkeit, Sauerstoff mit grofser Begierde aus der Luft anzuziehen und sich damit zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche keine ölartige Beschaffenheit mehr besitzen; sie stellen feste, zähe, durchscheinende, in dünnen Lagen durchsichtige Massen dar, welche zum grofsen Theil in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Bei der Veränderung, welche durch die Sauerstoffaufnahme bewirkt wird, bemerkt man keine Wasserbildung und die Abscheidung einer verhältnifsmäfsig nur geringen Quantität Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxid in Berührung werden sie nicht in Elaidin verwandelt, d. h. sie werden nicht verdickt oder fest.

Ueber die chemische Constitution dieser Verbindungen weifs man höchst wenig, die einzige Analogie, die sie mit den eigentlichen Fetten darbieten, besteht darin, dafs sie durch Alkalien verseift werden, dafs die wässerige

Flüssigkeit einen Gehalt von Glyceryloxid erhält und sich ein alkalisches Salz von mehrentheils weicher, salbenartiger Beschaffenheit bildet. Die Säure dieser Salze durch andere Säuren abgeschieden, besitzt eine ölartige Beschaffenheit, allein ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten weicht wesentlich von der eigentlichen Oelsäure ab. Sie läfst sich nicht in Elaidinsäure verwandeln, und erleidet an der Luft durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine ähnliche Veränderung, wie sie das trocknende Oel, aus dem sie erhalten worden, für sich erfährt. Manche dieser trocknenden Oele halten Margarin oder Stearin in Auflösung, die sich bei niederen Temperatur-Graden daraus absetzen. Von diesen Stoffen rührt ohne Zweifel die Bildung von Margarin- oder Talgsäure her, die man neben der erwähnten eigenthümlichen Oelsäure als Bestandtheil ihrer Seifen findet.

Die fetten Körper in dem Zustande, wie sie aus Theilen von Thieren oder Vegetabilien erhalten wurden, sind höchst selten rein, sie enthalten eingemengtes Zellgewebe, vegetabilischen Eiweifsstoff oder Schleim. Die Beimischungen ertheilen den fetten Körpern die Fähigkeit, beim Zutritt der Luft eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden, wobei sich unter andern Produkten ein flüchtiger, widrig schmeckender Körper bildet von sauren Eigenschaften. Mit *Ranzigwerden* bezeichnet man diese Veränderung.

Die beigemengten fremden Materien wirken auf die Fette bei dem Ranzigwerden in einer ähnlichen Weise, wie das Ferment bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten; die Veränderung, die es für sich erfährt, veranlafst eine Trennung der talg-, margarin- und ölsauren Verbindung, es werden die fetten Säuren in Freiheit gesetzt und Glyceryloxidhydrat entweder für sich abgeschieden (wie beim Palmöl) oder es wird ebenfalls zersetzt, wie bei den meisten andern Fettarten. Die neugebildeten Produkte, welche das Ranzigwerden bedingen, entstehen demnach auf Kosten der Bestandtheile des Glyceryloxids und der fremden Stoffe durch die Einwirkung des Sauerstoffs. Reines Stearin, Margarin oder Olein ist dem Ranzigwerden nicht unterworfen, und die Fette, deren Gemengtheile sie sind, werden um so weniger leicht ranzig, je weniger fremde Beimischungen sie enthalten. Durch Auskochen mit Wasser und Behandlung mit sehr geringen Mengen alkalischer Flüssigkeiten in der Kälte wird das übelriechende und -schmeckende Produkt des Ranzigwerdens hinweggenommen.

Wirkung der Wärme auf die fetten Körper.

Durch die Einwirkung der Wärme erleiden die fetten Körper eine sehr merkwürdige Veränderung.

Beim anhaltenden Erhitzen zum Sieden entwickeln die fetten Körper kohlensaures Gas, begleitet von geringen Mengen brennbarer Gase und einem flüchtigen, äufserst durchdringend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Körper, *Akrolein;* sie färben sich dunkler und nehmen beim Erkalten eine weiche, oft salbenartige Beschaffenheit an.

Bei den trocknenden Oelen verändert sich damit ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, sie werden terpentinähnlich und dick, sie erleiden in diesem Zustande, der Luft ausgesetzt, bei weitem schneller die Veränderung, welche das Oel für sich erfährt (Oelfirnisse).

Bei den fetten Oelen, die man eine Zeitlang einer ihrem Siedpunkt nahen Temperatur ausgesetzt hat, bemerkt man häufig nach dem Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen von kristallinischen fetten Säuren. Bei den festen Fetten, den Talgarten, tritt der umgekehrte Fall ein; eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, sind sie nach dem Erkalten weicher, als sie vorher waren, und schmelzen jetzt bei niederen Wärmegraden.

Eben so merkwürdig ist das Verhalten der Fette bei der trocknen Destillation.

Die fetten Oele kommen weit über dem Schmelzpunkte des Blei's ins Sieden. Bei dieser hohen Temperatur wird das Glyceryloxid, dem alle Flüchtigkeit abgeht, zersetzt; man erhält neben den Produkten, die hieraus hervorgehen, die freigewordenen fetten Säuren und ihre Zersetzungsprodukte. Es entwickeln sich geringe Mengen kohlensaures und brennbares Gas und das oben erwähnte flüchtige, durchdringend riechende Produkt.

Die Beschaffenheit der übergehenden Produkte ist je nach der Dauer der Destillation verschieden. Wenn das übergegangene Produkt dem Volumen nach die Hälfte oder $^2/_3$ des Oels beträgt, was man der Destillation unterworfen hat, so bleibt ein dunkelbraun oder schwarz gefärbter Rückstand, welcher halbfest oder weich ist, in der Kälte fester und elastisch wird: er löst sich in Alkalien zu einer schäumenden Flüssigkeit auf, welche keine Margarin- oder Talgsäure enthält.

Die erste Hälfte des übergehenden Destillats ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, von der Consistenz der Butter; das zuletzt kommende ist flüssiger. Je langsamer die Destillation vorgenommen wurde, d. h. je niedriger die Temperatur war, bei der sie vor sich ging, desto fester ist das erhaltene Destillat. Das Destillat besitzt einen höchst durchdringenden Geruch, der von einem andern, nach ranzigem Fett, begleitet ist. Durch Schmelzen und Kochen mit Wasser lassen sich beide hinwegnehmen. Das Wasser nimmt damit eine saure Reaction an, und erhält die Fähigkeit, essigsaures Bleioxid in weifsen Flocken zu fällen.

Die erste Hälfte des Destillats löst sich in wässerigen Alkalien vollkommen auf und liefert eine feste weifse Seife; die letzten Produkte hinterlassen bei der Behandlung mit Alkalien ein flüchtiges farbloses Oel. Werden die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette der Destillation unterworfen, so sind die flüchtigen Produkte identisch mit den aus den fetten Oelen erhaltenen. Die sich verdichtenden Produkte werden bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber sie besitzen stets eine weichere Beschaffenheit als der Talg, aus dem sie erhalten wurden. Die schnellere oder langsamere Destillation, d. h. die höhere oder niedere Temperatur, zeigt auch hierauf einigen Einfluss. Gegen Alkalien verhält sich dieses Destillat ähnlich wie das von fetten Oelen; es besteht grofsentheils aus fetten Säuren, denen ein flüchtiges Oel beigemischt ist, was mit Alkalien keine Verbindung eingeht. Die letzten Produkte dieser Destillation enthalten am meisten von diesem Oel, die ersten sind frei davon.

Unterwirft man die festgewordene Masse einem starken Druck, so werden die flüssigen Theile davon getrennt und man behält eine feste Masse, die 36—45 p. c. des Talgs ausmacht.

Wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, besitzen die Produkte der Destillation flüssiger und fester Oele eine verschiedene Beschaffenheit; die flüssigen Fette, die Oele, liefern ein festes oder weiches Produkt, die festen Fette oder Talgarten geben ein Produkt von minder fester Beschaffenheit, als sie vorher besafsen.

In beiden findet sich eine feste und eine flüssige, der Oelsäure in ihren Eigenschaften ähnliche Säure. In der Menge, in welcher man die erstere aus den Produkten der Zersetzung der festen Fette erhält, war sie vorher nicht darin nachweisbar, alle Talgsäure, welche einen Hauptbestandtheil vor der Destillation ausmachte, ist nach derselben verschwunden.

Die andern Produkte der Destillation fetter Körper sind *Fettsäure* und eine höchst durchdringend riechende, die Augen heftig reizende, höchst flüchtige Substanz, welche die Gase begleitet und den flüssigen Produkten beigemischt ist. *Berzelius* hat diese Substanz mit dem Namen *Akroleïn* bezeichnet, sie ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Werden, bei der Destillation von Schweineschmalz oder Olivenöl, die flüchtigeren Produkte in mehreren wohl abgekühltrn, mit Wasser halb gefüllten Flaschen aufgefangen, so findet sich in der 2ten und 3ten Flasche das meiste

Akrolein; auf dem darin enthaltenen Wasser schwimmt eine ölartige Flüssigkeit, welche eine grofse Menge davon enthält, allein auch in dem Wasser ist eine beträchtliche Portion gelöst. Schüttelt man das aufschwimmende flüchtige Oel mit seinem zwanzigfachen Volum Wasser, so verschwindet der gröfste Theil davon und das Wasser erhält den Geruch des Akroleins. Wird das aufschwimmende Oel getrennt und die klare wässerige Auflösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so geht, lange vor dem Siedpunkt des Wassers (52°), eine ölartige, wieder in Wasser lösliche Materie über, welche den furchtbaren Geruch des Akroleins im höchsten Grade besitzt. Diese Materie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aus der Luft anzieht, wobei sie eine saure Reaction annimmt; sie läfst sich selbst in hermetisch verschlossenen Gefäfsen nicht ohne Zersetzung aufbewahren, sondern sie geht nach und nach in einen weifsen flockigen Körper über, welcher im trocknen Zustande nicht die geringste Aehnlichkeit mit Fetten besitzt, er ist geschmack- und geruchlos, in Aether, Wasser, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen, Säuren und alkalischen Laugen völlig unlöslich und unzersetzbar, und wird kaum durch schmelzendes Kalihydrat verändert. Die nemliche Veränderung erleidet das Akrolein beim Aufbewahren in seiner wässerigen Auflösung. Setzt man der frischen wässerigen Akroleinlösung Kalilauge zu, so färbt sie sich braun; bringt man Akrolein in Aether, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, so verschwindet augenblicklich sein Geruch, es entsteht ein weifser Niederschlag einer Ammoniakverbindung, aus der sich das Akrolein nicht mehr darstellen läfst.

Keine der bis jetzt bekannten fetten Säuren liefert, wenn sie in reinem Zustande destillirt werden, die kleinste Spur von diesem Akrolein; es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als die Entstehung desselben von einer Zersetzung des Glyceryloxids abzuleiten, aus dem man in der That bei der Destillation im Hydratzustande diesen riechenden Stoff erhält.

Keine der bis jetzt bekannten kristallisirbaren fetten Säuren liefert bei trockner Destillation *Fettsäure*, oder, wenn man will, ein Destillat, was eine in Wasser lösliche kristallisirbare, Bleisalze in weifsen Flocken fällende Säure enthält; wohl aber entsteht Fettsäure durch Destillation von allen Oelsäuren und allen Fetten, welche Oelsäure enthalten.

Das Auftreten des Akroleins bei Destillation irgend eines Fettes kann als strenger Beweis für die Gegenwart einer Glyceryloxidverbindung, und das Auftreten der Fettsäure bei derselben Operation als Beweis für die Gegenwart einer Oelsäure angesehen werden. Nur das Ricinusöl macht in Beziehung auf die Fettsäure die einzige bekannte Ausnahme.

Die feste kristallisirbare, in dem Destillationsprodukt des Ochsen-, Hammeltalgs, Schweineschmalz, Olivenöl, Mohnöl, Leinöl und Mandelöl enthaltene fette Säure ist *Margarinsäure*.

Das Ricinusöl, ausgezeichnet von allen andern fetten Oelen durch seine grofse Löslichkeit in Alkohol, giebt bei seiner trocknen Destillation eben so abweichende Produkte. Es siedet bei 265°, wobei sich Akrolein entwickelt und flüssige Produkte übergehen, welche im Anfang aus einem flüchtigen in Alkalien unlöslichen, zuletzt in fetten Säuren bestehen, welche mit Alkalien lösliche Seifen bilden. Wenn etwa $\frac{1}{5}$ von dem Volumen des Ricinusöls an Produkten abgegangen ist, so erstarrt plötzlich die Masse in der Retorte zu einer schwammigen, elastischen, gelben, nach Behandlung mit Alkohol zerreiblichen, in der Hitze, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Substanz, welche sich weder in fetten und flüchtigen Oelen, noch in Aether, Alkohol, Wasser und Säuren löst. Nur in kaustischen Alkalien ist es in der Wärme löslich zu seifenartigen Gemischen, welche bei Zusatz von Säuren eine zähe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Substanz fallen lassen, die alle Eigenschaften einer Säure besitzt.

Unterwirft man die flüchtigen Produkte der Zersetzung des Ricinusöls durch den Einflufs der Wärme einer Destillation mit Wasser, so erhält man ein Gemenge mehrerer flüchtigen Substanzen, in Gestalt eines farb-

losen Oels, von eigenthümlichem Geruch und ätherischem, hintennach scharfem Geschmack; dieses Oelgemenge siedet für sich bei 100° bei stets steigender Temperatur, es ist mischbar mit Alkohol und Aether. Bei einer Temperatur von — 5° längere Zeit sich selbst überlassen, erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, welche beim Pressen zwischen Papier ein flüssigbleibendes Oel abgiebt, während ein fester weifser kristallinischer Rückstand bleibt, welcher, in warmem Alkohol oder Aether gelöst, nach dem Erkalten in feinen Flocken kristallisirt. Dieser kristallinische Körper, von welchem *Bussy* und *Lecanu* nicht bemerken, ob er mit Wasser noch destillbar ist, schmilzt bei 37—40° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten, glänzenden, brüchigen, klingenden Masse; Aether löst im Sieden $\frac{1}{5}$ seines Gewichts, er löst sich in Eisessig und wird durch Kalium zersetzt. In Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Kristalle flüssig, ohne sich aufzulösen.

Unterwirft man das von den flüchtigen Theilen befreite Produkt der Destillation des Ricinusöls einer zweiten Destillation für sich, so geht im Anfang eine feste weifse butterartige Substanz von sauren Eigenschaften über, die, durch Pressen zwischen Papier von dem flüssigen Theil befreit, bei 22° schmilzt und in höherer Temperatur ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich und daraus kristallisirbar, sie verbindet sich mit den Basen zu seifenartigen Salzen, ihre Verbindung mit Bittererde ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus ihrer alkoholischen Auflösung kristallisirt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist nicht bekannt, sie gab bei der Analyse 73,56 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff. Diese feste Säure ist begleitet von einer ölartigen (*Elaiodinsäure*), deren Eigenschaften sehr wenig erforscht sind.

Philosophenöl (*Ol. philosophorum*), aus *fettem Oel* durch trockne Destillation zu erhalten. Man tränkt Ziegelpulver mit Baumöl oder einem andern fetten Oel, setzt wohl auch noch Kalk zu und destillirt. — Ein hell- oder dunkelbraunes, etwas dickflüssiges, stinkendes Oel; reagirt sauer. Enthält aufser Paraffin, Eupion und Kreosot, viel Oel- und Margarinsäure, Fettsäure und Essigsäure. — Wird in der Thierarzneikunde verwendet. — Durch wiederholte Rectifikation wird es in ein fast wasserhelles, sehr durchdringend riechendes Oel, reich an Eupion, umgewandelt, welches nach *Buchner*, innerlich genommen, giftige Eigenschaften (von Kreosotgehalt) besitzt.

Oelgas.

Treibt man die Dämpfe von fetten Körpern durch glühende Röhren, oder läfst man sie im geschmolzenen Zustande tropfenweise in glühende Gefäfse fallen, so werden sie vollständig zersetzt. Mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes an Kohle zerfallen sie gänzlich in luftförmige und bei niederer Temperatur flüssige Produkte, die auf der einen Seite aus Kohlenoxid- und auf der andern aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen. Auf dieser Zersetzungsweise beruht die Anwendung sehr geringer Sorten fetter Oele; zur Gasbeleuchtung namentlich werden in England hierzu Stockfischthran und Abfälle von andern fetten Materien, die zu anderweitigem Gebrauch kaum mehr dienen können, benutzt. Das Verfahren der Oelgasbereitung ist von *Taylor* erfunden und in Anwendung gebracht worden

Der Apparat, welcher hiezu benutzt wird, ist sehr einfach. Er besteht aus einem Cylinder von Gufseisen, in welchen man in schwach glühendem Zustande das in Gas zu verwandelnde Oel fliefsen läfst; um die zersetzende Oberfläche des Cylinders zu vermehren, ist derselbe mit Steinen oder gewöhnlich mit Coaks locker angefüllt; an dem einen Ende des Cylinders fliefst das Oel ein, es verdampft in dem glühenden Raume

und der Dampf wird zersetzt, indem er durch die ganze Länge des Cylinders streicht. Eine Röhre an dem entgegengesetzten Ende des Cylinders führt das Gas durch ein mit Oel angefülltes Gefäfs, worin sich das nicht in Gas verwandelte Oel verdichtet; aus diesem Gefäfs wird es ohne weitere Reinigung in einen Gasbehälter geleitet, aus dem es durch Röhren an die Orte geführt wird, wo es zur Beleuchtung dienen soll. Die Produkte der Zersetzung der fetten Körper auf dem angegebenen Wege sind je nach der Temperatur höchst verschieden. Bei mäfsiger Rothglühhitze wird das Oel beinahe ohne Rückstand in Kohlenoxid, ölbildendes Gas, dampfförmige höchst flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, Sumpfgas und geringe Mengen von freiem Wasserstoffgas zersetzt, bei höheren Temperaturen setzt sich mehr Kohle ab, die Menge des ölbildenden Gases und der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe nimmt ab, die Menge des Sumpfgases nimmt zu, wodurch sich die Leuchtkraft des Gases vermindert.

Das specifische Gewicht der Gase steht in umgekehrtem Verhältnifs zu der Temperatur, bei der sie erzeugt worden sind, es wechselt von 1,110 bis 0,464. Dasjenige, was zur Beleuchtung am vortheilhaftesten befunden wurde, ist 0,900. 100 Vol. eines Gases der letzteren Qualität bedurften zur Verbrennung 160 Vol. Sauerstoff und bestanden aus 38 Vol., die durch Chlor condensirt wurden (ölbildendes Gas oder demselben ähnliche Verbindungen), 46 Vol. Sumpfgas, 9,5 Vol. Kohlenoxid, 3 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Stickstoff. Die Leuchtkraft des Oelgases von 0,900 spec. Gewicht ist nahe die doppelte des besten Steinkohlengases von 0,600 spec. Gew. (aus Cannelkohle), sie beträgt das drei- bis drei und einhalbfache, verglichen mit dem Steinkohlengase aus gewöhnlicher Backkohle. Als Mittel, um dampfförmige Kohlenwasserstoffverbindungen den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation fetter und anderer Materien zu entziehen, kann mit Vortheil concentrirte Schwefelsäure oder Olivenöl angewendet werden, die sich damit beide verbinden und eine Condensation zu Wege bringen (*Faraday*). 100 Vol. Oelgas verminderten sich, mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, um 22,76 Vol., die man von den obigen 38 Vol. abzuziehen hat, um das Volumen des beigemischten ölbildenden Gases zu bekommen.

Für eine gleiche Menge Licht ergeben sich folgende Werthe für Oel, was in einer wohlconstruirten Lampe mit constantem Oel-Niveau gebrannt wird, Steinkohlengas und Oelgas:

Dauer der Beleuchtung.	Verbrauch.
1 Stunde	42 Grammen Oel.
do.	106—110 Litres *) Steinkohlengas.
do.	28—30 Litres Oelgas.

Der Verbrauch des Steinkohlengases beträgt für die Röhrenöffnungen der gewöhnlichen Gasflammen 138 Litres, für Oelgas 38 Litres auf die Stunde. Die damit erzeugten Lichtmengen stehen zu einer Oelflamme (Argand'sche Lampe mit constantem Oelniveau), welche 42 Grm. Oel in einer Stunde verbraucht, in dem Verhältnifs wie 127 : 100. Eine Gasflamme dieser Art besitzt die Leuchtkraft von 12 Talgkerzen (6 auf das ℔) und von 9 Wachskerzen (5 auf das ℔). Die Röhren, aus denen das Gas herausströmt und brennt, besitzen die Form von Argand'schen Lampen; die Oeffnung, in welcher bei diesen der Docht eingelassen wird, ist durch einen Ring von Stahl geschlossen, der mit sehr feinen Löchern durchbohrt ist.

1 Kilogramm Oel giebt im Durchschnitt 830 Litres Gas. Da nun 42 Grm. Oel dieselbe Lichtmenge erzeugen, wie im Mittel 29 Litres Oelgas, so entsprechen diese 830 Litres Gas 1202 Grm. Oel. Es bedarf mithin 1202 Grm. Oel in Lampen gebrannt, um denselben Effect hervorzubringen, wie 1000 Grm. Oel, was in Form von Gas gebracht worden ist. Es stellt sich

*) 1 Litre = ¼ Darmstädter Maas.

demnach bei der Verwandlung des Oels in Gas ein Gewinn an Leuchtkraft in dem Verhältnifs wie 1000 : 1202 heraus; dieser Gewinn ist aber nur für sehr wenige Orte grofs genug, um die Kosten der Darstellung (Aufwand an Feuer-Meterial etc., Interessen des Kapitals) zu decken; er beruht ausschliefslich auf dem Unterschied der Preise der zur Gasgewinnung angewendeten und zur Beleuchtung in Lampen dienenden Oele. (*Dumas* Traité de Chimie I. p. 640 etc.)

Die im Vorhergehenden erwähnten dampfförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind von der verschiedensten Beschaffenheit. Versuche, die man in London angestellt hatte, um zusammengepreſstes Oelgas in tragbaren Gasbehältern zur Beleuchtung zu benutzen, gaben *Faraday* zur Entdeckung von wenigstens drei, bestimmt durch ihren Zustand und ihre Flüchtigkeit von einander verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen Veranlassung.

Aus 1000 Kubikfufs Oelgas condensiren sich, wenn sie bis auf $^1/_{30}$ ihres Volumens bei gewöhnlichem Luftdruck zusammengepreſst werden, etwa 4 Litres (2 Darmstädter Maas) flüchtige Flüssigkeiten. Setzt man dieselben einer sehr gelinden Wärme aus, welche 35—36° nicht übersteigen darf, und leitet man den sich bildenden Dampf durch eine bis —18° erkältete Röhre, so verdichtet er sich zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit, die über dieser Temperatur wieder Gaszustand annimmt, sie besteht aus *doppelt condensirtem Kohlenwasserstoff*.

Die fortgesetzte Destillation erfordert, um den Rückstand im Sieden zu erhalten, höhere Temperaturen. Von der Wärme der Hand steigt der Siedpunkt zuletzt bis auf 120°. Zwischen 80 bis 87° hält sich der Siedpunkt am längsten unverändert; wird das bei diesen Temperaturen erhaltene Destillat in eine Kältemischung gebracht, so erstarrt ein grofser Theil davon zu einer weifsen kristallinischen Masse, von der man eine eingemengte Flüssigkeit durch Abgiefsen und Pressen zwischen Fliefspapier befreien kann. Diese Substanz ist reines *Benzol* (s. S. 76).

Das flüssige Oel, aus welchem das Benzol sich abgesetzt hat, besitzt den nemlichen Siedpunkt wie das Benzol, allein es läfst sich bis auf —18° abkühlen ohne zu erstarren, bei 15,5° besitzt es in flüssigem Zustand ein spec. Gewicht von 0,86, im Gaszustand von 2,96; nach seiner Gewinnungsweise ist es bei —18° mit Benzol, was darin löslich ist, gesättigt, was einige Ungewifsheit über seine Zusammensetzung läfst. *Faraday* erhielt bei der Analyse Wasserstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs wie 1 : 8,764. Da nun das Benzol diese beiden Elemente in dem Verhältnifs wie 1 : 12 enthält und eine Beimischung desselben den Kohlenstoffgehalt des Oels vergröfsern mufste, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs es beide Bestandtheile zu gleichen Aequivalenten (1 : 6), also in dem Verhältnifs wie in dem ölbildenden Gas enthält. Durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von dem Benzol, die Schwefelsäure wird unter Erhitzung schwarz und es scheidet sich eine gelbe leichtere Flüssigkeit ab, die von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung mehr erfährt.

Das Destillat, welches bei 93,3° überging, enthielt Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältnifs wie 1 : 9,17; bei 98,9°
beide — — — 1 : 8,91; bei 104,4°
— — — — 1 : 8,46.

Das bei niedrigen und den höchsten Siedpunkten abgeschiedene Produkt nähert sich in seiner Zusammensetzung dem ölbildenden Gas. Die an Kohlenstoff reichsten Produkte liegen in Hinsicht auf ihre Flüchtigkeit in der Mitte zwischen beiden. Alle diese Produkte widerstehen der Einwirkung von Alkalien und werden von Schwefelsäure heftig angegriffen.

Was die flüchtigsten Produkte betrifft, so beobachtete *Faraday*, dafs ihre bei 10—15° gebildeten Dämpfe eine Materie enthalten, die, in einen auf —18° abgekühlten Ballon geleitet, sich zu Nadeln verdichtet, welche bei —14 bis —13° wieder verschwinden.

Vierfach verdichteter Kohlenwasserstoff.

Das flüchtigste Produkt der Zersetzung von fetten Oelen in der Glühhitze besitzt die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas und unterscheidet sich von diesem bei gewöhnlicher Temperatur dadurch, dafs es in 1 Vol. die doppelte Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Bei —18° stellt dieser Kohlenwasserstoff eine farblose, äufserst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von 0,627 spec. Gewicht bei 12° im flüssigen und 1,9607 im Gaszustande. Bei 0° besitzt er die Beschaffenheit eines permanenten Gases, er ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender Flamme, wird von Wasser, alkalischen und sauren Flüssigkeiten in geringer Menge, reichlich in Alkohol aufgenommen. Olivenöl absorbirt sein 6faches, concentrirte Schwefelsäure nahe ihr 100faches Volum; die Säure erhitzt und schwärzt sich, ohne übrigens schwefelige Säure zu entwickeln, Zusatz von Wasser verursacht Trübung ohne Gasentwickelung. Mit Chlorgas vereinigt er sich zu einer dem Oel der holländischen Chemiker in seiner Zusammensetzung und Eigenschaften, bis auf den Geschmack, welcher hintennach bitter ist, gleichen Verbindung; aber mit einem Ueberschufs von Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird er nicht in anderthalb Chlorkohlenstoff, sondern in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Verhalten der fetten Körper gegen einfache Körper.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf die flüssigen und festen Fette ist S. 381 erwähnt worden.

Die trocknenden und eigentlichen fetten Oele lösen in der Wärme Schwefel auf, wobei sich, wenn die Temperatur sehr hoch steigt, meistens Schwefelwasserstoffgas entwickelt; geschieht die Auflösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Schwefels wieder ab; im ersteren Fall, wo eine Zersetzung des Oels stattgefunden hat, findet diese Abscheidung nicht statt. Eine Verbindung von Schwefel mit Leinöl, verdünnt mit Terpentinöl, wird in der Arzneikunde unter dem Namen *Schwefelbalsam* angewendet.

Schwefelbalsam. (Oleum Lini sulphuratum. Corpus pro balsamo sulphuris.)

§. 190. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Leinöl bis zum schwachen Sieden in einem irdenen Gefäfse erhitzt und nach und nach unter schwachem Umrühren ¼ seines Gewichtes Schwefel in kleinen Portionen zugesetzt; wobei Vorsicht angewendet werden mufs, um Entzündung zu verhüten. Mit einem gut schliefsenden Deckel läfst sich die Flamme des brennenden Oels leicht ersticken.

Bei vollkommener Auflösung des Schwefels erhält man nach dem Erkalten eine dicke, klebende, gelatinöse Masse von dunkelbrauner Farbe und widerlichem Geruch.

Ein Theil dieser Masse in zwei Theilen Terpentinöl gelöst, giebt das *schwefelhaltige Terpentinöl (Balsamus sulphuris terebinthinatus)*; es dient zum äufseren Gebrauche. Wird statt des Terpentinöls *Anisöl* genommen, so erhält man das schwefelhaltige Anisöl *(Oleum Anisi sulphuratum, Balsamus sulphuris anisatus)*, welches zum inneren Gebrauche dient.

Die Verbindung des Schwefels mit Leinöl giebt in siedendem Alkohol Schwefel und unverändertes Oel ab, und hinterläfst eine Substanz von dunklerer Farbe und stärkerer Consistenz. Sie wird durch Alkalien nicht verändert und ist in Aether und Oelen löslich. An der Luft wird diese Schwefelverbindung härter und elastisch, sie verliert damit ihre Löslichkeit in Aether. Die nemliche Veränderung erleidet ihre Auflösung in fetten Oelen. Dem Lichte ausgesetzt wird sie gebleicht. Der trocknen Destillation ausgesetzt bleibt zuletzt eine schwarze poröse Masse, welche 44,66 Schwefel und 55,34 Kohlenstoff enthält, was einer Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 1 At. Schwefel nahe entspricht. Durch Behandlung mit Aether färbt sie sich, und hinterläfst nach dem Verdampfen schwarze glänzende Blättchen. (*Radig.*)

Die fetten Oele lösen in der Hitze das *Selen*, die Auflösung desselben in Olivenöl ist im durchfallenden Lichte pomeranzengelb, im reflectirten blafsroth und opalisirend, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie salbenartig, sie wird im Moment des Gestehens farblos und besitzt keinen Geruch. (*Berzelius.*)

Die fetten Körper lösen Phosphor, wiewohl in geringer Menge; 100 Theile Mandel-, Mohn- und Olivenöl lösen nach *Buchholz* in der Kälte 2,8, bei 100° 4 Theile Phosphor. Zum Lösen des Phosphors in den Oelen wirft man denselben in ganzen Stücken in die Oele, welche in einem verschliefsbaren Gefäfse bis zur Siedhitze des Wassers mehrere Stunden damit erwärmt werden. Durch häufiges Schütteln wird die Auflösung beschleunigt; nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen oder ungelösten Phosphor und bewahrt sie vor der Luft geschützt auf. Eine gesättigte Auflösung von Phosphor in Olivenöl enthält etwa 4 p. c. Phosphor, unter dem Namen *l'huile phosphorée* wird sie in Frankreich in der Medicin angewendet.

Die phosphorhaltige Pomade (*Pommade phosphorée*) wird aus Phosphor und Schweinefett bereitet. In einen bis zum Schmelzpunkte des Phosphors erwärmten Mörser bringt man 1 Theil Phosphor und so viel Schweinefett, dafs derselbe nach dem Schmelzen davon bedeckt wird. Durch anhaltendes Reiben wird derselbe in dem Oel aufs sorgfältigste vertheilt, man setzt alsdann so viel Schweinefett hinzu, dafs die Quantität desselben 50 Th. beträgt. Man kann das Ganze nun in einer Schale bis auf 100° erhitzen, wo aller Phosphor verschwindet. Während dem Erkalten wird durch beständige Bewegung die Abscheidung des Phosphors in gröfseren Massen verhindert.

Die phosphorhaltigen Fette leuchten im Dunkeln, diese Eigenschaft wird durch Zusatz von Terpentinöl und andern flüchtigen Oelen augenblicklich vernichtet.

Chlor und *Brom* üben auf alle fetten Körper einen zersetzenden Einflufs aus, es wird Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gebildet, welche entweicht, und es entsteht eine Chlor- und Bromverbindung, sie sind bis jetzt nicht näher untersucht.

Iod löst sich in den meisten Fetten unter brauner Färbung auf, die sich nach einiger Zeit verliert.

Verhalten der Fette gegen Säuren.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die fetten Körper tritt Zersetzung ein. Ist die Menge der Schwefelsäure gering, so erstreckt sich die Zersetzung auf eine Trennung des Glyceryloxids, was sich mit der Schwefelsäure verbindet (*acide sulfoadipique*), von den damit verbundenen fetten Säuren. Talg und Schweineschmalz, welche mit ½ Schwefelsäurehydrat gemischt werden, geben eine röthliche Verbindung, die mit siedendem Wasser ausgewaschen ein Gemenge von Talg- und Oelsäure hinterläfst. Bei mehr Schwefelsäure entstehen bei fetten Oelen sehr merk-

würdige Veränderungen, welche in Beziehung auf Olivenöl von *Fremy* einer Untersuchung unterworfen worden sind.

Produkte der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf fette Oele.

Rüböl, Mandelöl und Olivenöl lassen sich mit Schwefelsäurehydrat, wenn es in kleinen Portionen zugesetzt wird, in jedem Verhältnifs mischen, es entstehen hierbei Verbindungen besonderer Art, die man früher *saure Seifen* nannte, indem sie sich bei einem gewissen Verhältnifs Schwefelsäure in Wasser lösen.

Läfst man zu Olivenöl, nach *Fremy*, bei niederer Temperatur und Vermeidung aller Erhitzung, nach und nach tropfenweise sein halbes Volum Schwefelsäurehydrat unter beständigem Umrühren zufliefsen, so wird das ölsaure Glyceryloxid und das margarinsaure Glyceryloxid, welche die Bestandtheile des Olivenöls ausmachen, zersetzt. Eine Portion Schwefelsäure verbindet sich mit dem Glyceryloxid zu saurem schwefelsaurem Glyceryloxid, eine andere vereinigt sich mit Oelsäure und Margarinsäure zu schwefelsaurer Oel- und Margarinsäure. Die Mischung färbt sich schwach, wird dickflüssig und zähe. Wenn sie 24 Stunden sich selbst überlassen und mit ihrem doppelten Volum kaltem Wasser vermischt wird, so tritt eine Scheidung ein. Schwefelsaure Margarin- und Oelsäure sind beide in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, und begeben sich deshalb, wenn nicht zuviel Wasser zugesetzt wurde, auf die Oberfläche der Mischung, wo sie sich in Gestalt eines Syrups sammeln; die darunter schwimmende sehr saure Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaures Glyceryloxid.

Wenn das aufschwimmende Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit mehr Wasser zusammengebracht wird, so löst sich alles auf. Die Auflösung besitzt einen sauren öligen, hintennach bittern Geschmack, sie kann mit Alkalien ohne Fällung neutralisirt werden und diese Mischungen geben mit andern Metallsalzen Niederschläge, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol sind.

Die schwefelsaure Margarinsäure ist bis jetzt nicht von der schwefelsauren Oelsäure getrennt worden.

Bildung und Darstellung der Metamargarin-, Hydromargaritin-, Hydromargarin-, Metolein- und Hydroleinsäure.

Das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und schwefelsaurer Oelsäure erleidet für sich eine Zersetzung, wenn sie in wässeriger Auflösung sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzung erfolgt augenblicklich durch Sieden der wässerigen Lösung; in beiden Fällen sind die erhaltenen Produkte verschieden von einander.

Bei dieser Metamorphose trennt sich die Schwefelsäure von der Margarin- und Oelsäure, und aus jeder von beiden letzteren entstehen zwei neue in ihren Eigenschaften von einander abweichende Verbindungen.

Aus der Margarinsäure entsteht *Metamargarin-* und *Hydromargaritinsäure.*

Aus der Oelsäure entsteht *Metolein-* und *Hydroleinsäure.*

Geschieht die Zersetzung der wässerigen Auflösung bei Siedhitze, so scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die vier so eben genannten Säuren in Form einer Oelschicht ab. Durch Behandlung derselben mit heifsem Alkohol löst sich eine Verbindung von Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure sowie Hydroleinsäure auf, es bleibt die Metoleinsäure grofsentheils ungelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung kristallisirt die Verbindung von Metamargarin- und Hydromargaritinsäure aus und Hydroleinsäure bleibt gelöst. Die Verbindung der beiden ersten

Säuren besitzt alle Eigenschaften einer eigenthümlichen Säure, sie können durch Lösungsmittel nicht von einander geschieden werden und bilden mit Basen eine besondere Reihe von Salzen. *Fremy* gab ihr dieses eigenthümlichen Verhaltens wegen den Namen *Hydromargarinsäure*.

Wird das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, so scheidet sich sehr bald ein Gemenge von Metamargarinsäure mit Metoleinsäure ab, während Hydromargaritinsäure gelöst bleibt.

Wird diese Lösung, d. h. die Verbindung dieser beiden Säuren, mit Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so trennen sie sich von der Schwefelsäure und begeben sich in geschmolzenem Zustande auf die Oberfläche der heifsen Flüssigkeit.

Zur Darstellung und Scheidung der Metamargarin- und Metoleinsäure unterwirft man das Gemenge dieser beiden Säuren, was sich aus der Auflösung der schwefelsauren Margarin- und Oelsäure in kaltem Wasser beim ruhigen Stehen abgeschieden hat, einem starken Drucke zwischen Fliefspapier und erhitzt die rückbleibende feste Masse mit Weingeist von 36° B. Die Metamargarinsäure löst sich darin mit Leichtigkeit auf, während von diesem Lösungsmittel nur wenig Metoleinsäure aufgenommen wird. Die beim Abdampfen und Erkalten erhaltenen Kristalle der Metamargarinsäure werden durch weitere Behandlung und Kristallisation aus Alkohol rein und frei von Metoleinsäure erhalten.

Der Metoleinsäure entzieht man die aufgelöste Metamargarinsäure durch mehrmalige Behandlung mit heifsem Alkohol und Aussetzen einer Temperatur von mehreren Graden unter 0°, wo sich die letzten Spuren der Metamargarinsäure absetzen.

Die Trennung der Hydromargaritin- von der Hydroleinsäure läfst sich noch leichter bewerkstelligen; die erstere ist nemlich in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, während die letztere beinahe in allen Verhältnissen davon aufgenommen wird.

Man vertheilt deshalb das Gemenge beider Säuren, was man beim Kochen der Flüssigkeit erhält, aus der sich keine Metamargarin- und Metoleinsäure mehr abgesetzt hat, in kaltem Weingeist und wäscht sie damit so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nichts Oeliges mehr hinterläfst; die letzten Spuren von Hydroleinsäure trennt man von dem Rückstande, indem man ihn mehrmals aus heifsem Alkohol kristallisiren läfst. Die zuletzt erhaltenen Kristalle sind reine Hydromargaritinsäure.

Die Hydroleinsäure schlägt man durch Zusatz von Wasser aus ihren weingeistigen Auflösungen nieder und befreit sie durch Aussetzen einer niederen Temperatur von der gelösten Hydromargaritinsäure, die sich in diesem Falle kristallinisch abscheidet.

Metamargarinsäure.

Symb.: mMr + 3aq. *Bildung* und *Darstellung* s. das Vorhergehende.

Eigenschaften: Beim Erkalten der geschmolzenen Metamargarinsäure erhält man farblose, durchsichtige, verfilzte Nadeln von geringer Härte; aus Alkohol und Aether kristallisirt sie in warzigen Kristallen oder in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt und gesteht bei 50° zu einer durchscheinenden Masse. Für sich der Destillation unterworfen verflüchtigt sie sich unter Zeichen von Zersetzung.

Die Metamargarinsäure verbindet sich mit Basen zu den metamargarinsauren Salzen; mit einem Ueberschufs von Bleioxid zusammengeschmolzen verliert sie 3 At. Wasser, welche durch 2 Aeq. Metalloxid ersetzt werden, ein Verhalten, was ungewöhnlich ist. Erhitzt man Metamargarinsäure mit etwas überschüssiger Kalilauge, so erhält man eine durchsichtige

Masse, welche mit Alkohol ausgekocht nach dem Erkalten desselben körnige, ziemlich harte Kristalle liefert.

Nach *Fremy* ist dieses Salz saures metamargarinsaures Kali, es ist löslich in heifsem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist; die letztere Lösung röthet die Lackmustinktur, die Röthung verschwindet bei Zusatz von Wasser. Wird die Metamargarinsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalilauge behandelt, so erhält man, wenn die Verbindung mit geringen Quantitäten Alkohol behandelt wird, ein Salz, welches sich aus seinen Auflösungen stets in Form einer Gallerte absetzt. *Fremy* betrachtet es als neutrales Salz.

Löst man das saure metamargarinsaure Kali in Alkohol auf und setzt nach und nach geringe Mengen Wasser zu, so schlägt sich reine kalifreie Metamargarinsäure in perlmutterglänzenden Schuppen nieder.

Eine Auflösung des nemlichen Salzes in 100 Th. Wasser nimmt nach einigen Tagen eine alkalische Reaction an, indem sich ein übersaures metamargarinsaures Kali zu Boden setzt. Natron und Ammoniak verhalten sich gegen die Metamargarinsäure ähnlich wie Kali.

Hydromargaritinsäure.

Symb.: $\overline{\text{H}}\text{Mt} + 2\text{aq}$. Farblose rhombische Prismen von ziemlicher Härte, leicht in Pulver zu zerreiben und in ihrem Ansehen verschieden von den fetten Säuren, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; die Kristalle schmelzen und gestehen bei 68° C. Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Wasser und Metamargarinsäure.

Mit den Basen bildet sie die hydromargaritinsauren Salze, von denen die mit alkalischer Basis löslich sind und ein den correspondirenden metamargarinsauren Salzen ähnliches Verhalten zeigen, alle andere hydromargaritinsaure Salze sind unlöslich.

Hydromargarinsäure.

Symb.: $\overline{\text{H}}\text{Mr} + 2\text{aq}$. Am einfachsten und reinsten erhält man diese Säure durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten der vorherbeschriebenen Säuren und Kristallisationen der erhaltenen Masse aus Alkohol.

Aus concentrirten alkoholischen Auflösungen erhält man diese Verbindung zuweilen in kleinen, wenig glänzenden Nadeln, meistens in grofsen halbkugeligen Massen abgesetzt; sie ist in Alkohol weit leichter löslich als die Metamargarin- und Hydromargaritinsäure, sie schmilzt und gesteht bei 60° zu einer undurchsichtigen Masse, welche keine Aehnlichkeit mit den beschriebenen Säuren besitzt. Mit Basen bildet diese Säure eine Reihe von eigenthümlichen Salzen, deren Verhalten im übrigen analog ist dem Verhalten der metamargarinsauren. Die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind löslich, die andern unlöslich in Wasser.

Hydromargarinsaures Kali kristallisirt aus Alkohol in warzigen Kristallen und reagirt in dieser Lösung sauer; in 500 Theilen Alkohol gelöst scheidet Zusatz von Wasser reine Hydromargarinsäure ab.

Die Hydromargarinsäure wird durch die trockne Destillation in Metamargarinsäure verwandelt.

Ueber die Zusammensetzung der Metamargarin-, Hydromargaritin- und Hydromargarinsäure.

Die drei Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl entstehen, sind von *Fremy* analysirt worden. Das Resultat dieser Analysen ist folgendes:

Metamargarinsäure.

	Kristallisirte Säure.			Wasserfreie Säure.		
	I.	II.		I.	II.	III.
Kohlenstoff	74,906	— 75,2	—	78,6	— 78,6	— 77,6
Wasserstoff	12,650	— 12,7	—	12,9	— 13,3	— 13,4
Sauerstoff	12,444	— 12,1	—	8,5	— 8,1	— 9,0
	100,000	— 100,0	—	100,0	— 100,0	— 100,0

Die als wasserfrei angenommene Säure wurde in ihrer Verbindung mit Blei- und Silberoxid analysirt.

Hieraus entwickelt *Fremy*, mit Zugrundelegung der Analyse des sauren Kalisalzes, eine theoretische Zusammensetzung, welche, um Bruchzahlen zu vermeiden, die nach den Regeln der Proportionen unzulässig sind, doppelt genommen die folgende ist:

Wasserhaltige Säure:

70 At.	Kohlenstoff	5350,450	— 75,109
140 —	Wasserstoff	773,565	— 12,262
9 —	Sauerstoff	900,000	— 12,629
1 At.	Metamargarinsäure	7124,015	— 100,000

Wasserfreie Säure in dem Blei- und Silbersalz:

70 At.	Kohlenstoff	5350,450	— 78,840
134 —	Wasserstoff	836,126	— 12,320
6 —	Sauerstoff	600,000	— 8,840
1 At.	Säure	6786,576	— 100,000

Nach dieser Formel neutralisirt 1 At. Metamargarinsäure 2 At. Basis und sie gehört zu den zweibasischen Säuren. Die Formel $C_{35}\ H_{70}\ O_4\frac{1}{2}$ wäre demnach der Ausdruck für 1 Aequivalent Säure.

Wie man leicht bemerkt, entfernt sich der Wasserstoffgehalt in dem theoretischen Resultat in dem Grade von dem des direkten Versuches, dafs das erstere ohne weitere Bestätigung nicht angenommen werden kann.

Nach der Formel $C_{35}\ H_{67}\ O_3$, welche 1 Aeq. wasserfreie Säure bezeichnet, sollten sich 3393,2 Metamargarinsäure verbinden mit einem Atom Silber- oder Bleioxid. Nach den von *Fremy* angestellten Analysen ist das Atomgewicht der mit beiden Oxiden verbundenen Säure

in dem Bleisalz	in dem Silbersalz	
	I.	II.
4460,..	3644 —	3403

Nach der Bestimmung des Kaligehaltes in dem sauren metamargarinsauren Kali beträgt die Quantität der mit 1 Atom Kali vereinigten Säure 6783.

Nach der Bestimmung des Wassergehaltes der kristallisirten Säure giebt sie nach *Fremy's* Versuchen 3 Atome Wasser ab, indem sie sich mit 2 Atomen Bleioxid verbindet; nach der Analyse des sauren Kalisalzes sind darin 3 Atome Wasser ersetzt durch 1 At. Kali, was lauter ungewöhnliche Verhältnisse sind.

Hydromargaritinsäure.

Fremy's Analyse der kristallisirten Hydromargaritinsäure gab in 100 Theilen:

	kristall. S		wasserfreie S.	
Kohlenstoff	71,86	— 72,1	—	73,73
Wasserstoff	12,22	— 12,3	—	12,20
Sauerstoff	15,92	— 15,6	—	14,07
	100,00	100,0		100,00

Hierauf berechnet *Fremy* folgende theoretische Zusammensetzung, welche, um halbe Aequivalente zu vermeiden, doppelt genommen ist:

		Kristallisirte Säure.	
70 At.	Kohlenstoff	5350,450 —	71,71
146 —	Wasserstoff	911,003 —	12,22
12 —	Sauerstoff	1200,000 —	16,07
		7461,453 —	100,00

In der an Basen gebundenen Säure sind zwei Atome Hydratwasser ersetzt durch 2 Aeq. Metalloxid, sie enthält nach *Fremy:*

70 At.	Kohlenstoff	5350,450 —	73,93
142 —	Wasserstoff	886,044 —	12,24
10 —	Sauerstoff	1000,000 —	13,83
		7236,494 —	100,00

Die Uebereinstimmung dieser theoretischen Resultate mit denen der Versuche ist sehr grofs, namentlich hätte darnach die Analyse der wasserhaltigen Säure mehr Kohlenstoff und die der wasserfreien etwas weniger Wasserstoff gegeben als die Rechnung verlangt.

Nach der angeführten Formel gehört die Hydromargaritinsäure zu den zweibasischen Säuren, ihr Aequivalent würde durch die Zahl 3618 entsprechend der Formel $C_{35}\ H_{72}\ O_5 + aq$ zu bezeichnen seyn. Allein nach der von *Fremy* angeführten Analyse des Silbersalzes enthalten 0,319 Silbersalz 0,231 wasserfreie Säure, woraus die Aequivalentenzahl der Säure 3809 ist.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Säure in dem Silbersalze, so erhält man als theoretisches Resultat:

74 At.	Kohlenstoff	5656,19 —	74,62
148 —	Wasserstoff	923,48 —	12,19
10 —	Sauerstoff	1000,00 —	13,19
		7579,67 —	100,00

Die wasserhaltige Säure würde enthalten:

74 At.	Kohlenstoff	5656,19 —	72,47
152 —	Wasserstoff	948,44 —	12,15
12 —	Sauerstoff	1200,00 —	15,38
		7804,63 —	100,00

Wenn man die Zusammensetzung der Hydromargaritinsäure nach dieser Formel mit den Zahlen vergleicht, welche durch die Analyse der an Basen gebundenen Metamargarinsäure erhalten worden sind, so ergiebt sich eine Art von Zusammenhang zwischen beiden.

Nach *Fremy's* Beobachtung kann die Hydromargaritinsäure durch Destillation übergeführt werden in Metamargarinsäure, wobei er kein anderes Produkt als Wasser bemerkte.

Wenn man nun von der Formel $C_{74}\ H_{152}\ O_{12}$ die Elemente abzieht von 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser,

	$C_{74}\ H_{152}\ O_{12}$
minus	$C_2\ H_4\ O_6$
so bleiben	$C_{72}\ H_{148}\ O_6$

Diese Verhältnisse drücken aber genau die Zusammensetzung der wasserfreien Metamargarinsäure aus, nemlich:

72 At.	Kohlenstoff	5503,32 —	78,31
148 —	Wasserstoff	923,48 —	13,15
6 —	Sauerstoff	600,00 —	8,54
		7026,80 —	100,00

Wie früher schon angedeutet worden, ist die Analyse der kristallisirten Metamargarinsäure mit einem Fehler behaftet, welcher mit dieser jede weitere Vergleichung ausschliefst. Was nun zuletzt die Zusammen-

setzung der Hydromargarinsäure betrifft, die als eine Verbindung der Hydromargaritinsäure mit Metamargarinsäure angesehen werden mufs, so entspricht die Formel $C_{75} H_{150} O_9$ (in 100 Th. 75,25 Kohlenstoff, 12,62 Wasserstoff, 12,13 Sauerstoff) sehr genau der Zusammensetzung der wasserfreien, und die Formel $C_{75} H_{154} O_{11}$ (in 100 Th. 73,03 Kohlenstoff, 12,57 Wasserstoff, 14,40 Sauerstoff) derjenigen der wasserhaltigen Säure. Nimmt man die letztere doppelt . . . . . $= C_{146} H_{308} O_{22}$

und zieht davon ab die Elemente

von 1 At. Metamargarinsäure $= C_{72} H_{148} O_6$
und 1 At. Hydromargaritinsäure $= C_{74} H_{148} O_{10}$ $= C_{146} H_{296} O_{16}$

so bleiben die Elemente von 6 At. Wasser $= H_{12} O_6$

Fremy's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säuren entfernt sich sehr wesentlich von der so eben entwickelten. Er betrachtet nach den von ihm gewählten Formeln diese Säuren als entstanden aus Margarinsäure, zu deren Elemente die Elemente von Wasser in einer Form getreten sind, wo sie aufhören abscheidbar durch Basen zu seyn. Als Grundlage seiner Schlüsse nimmt er die Formel $C_{70} H_{138} O_8$ für den Ausdruck der Zusammensetzung der Margarinsäure an, gegen deren Richtigkeit die Analysen von *Varrentrapp* sprechen. Das Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Oelsäure- und Margarinsäurehydrat gab ihm den ersten Ausgangspunkt zu einer Erklärung.

Oelsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich nemlich zu einer in Wasser löslichen Doppelsäure. Margarinsäurehydrat löst sich in Schwefelsäure, ohne aber eine feste Verbindung damit einzugehen.

Löst man hingegen eine gewisse Menge Margarinsäure in Oelsäurehydrat auf und behandelt dieses Gemisch mit Schwefelsäurehydrat, so vereinigen sich beide mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure.

Nach *Varrentrapp* läfst sich Oelsäurehydrat mit Schwefelsäurehydrat nicht ohne Schwärzung und Zersetzung vermischen, und nach den Analysen *Miller's*, angestellt mit den Hydraten der von *Fremy* entdeckten und von ihm selbst dargestellten Säuren, weicht ihre Zusammensetzung von der von *Fremy* gefundenen ab. *Miller* erhielt:

	Metamargarinsäure.		Hydromargaritinsäure.		Hydromargarinsäure.
Kohlenstoff	76,21 — 76,23	—	72,73 — 73,83	—	73,54 — 74,00
Wasserstoff	12,86 — 12,59	—	12,25 — 12,32	—	12,30 — 11,66
Sauerstoff	10,93 — 11,18	—	15,02 — 13,85	—	14,16 — 14,34

Die Hydromargaritinsäure schmilzt nach *Miller* bei 73°, wird aber erst bei 51° fest. Die Hydromargarinsäure schmilzt bei 70° und erstarrt bei 51°. Aus der ungewöhnlichen Differenz in dem Schmelz- und Erstarrungspunkt läfst sich vermuthen, dafs beide Säuren Gemenge von ungleicher Zusammensetzung enthalten. Die Metamargarinsäure schmilzt bei 51,5° C. und erstarrt bei 49° C.

Abgesehen hiervon entsteht nach *Fremy* die Metamargarinsäure, indem zu 1 At. Margarinsäure die Elemente von 1 At. Wasser treten.

1 At. Margarinsäure	$C_{70} H_{138} O_8$
1 At. Wasser	$H_2 O$
Metamargarinsäure nach *Fremy*	$C_{70} H_{140} O_9$

Die Hydromargaritinsäure entsteht auf ähnliche Weise durch Aufnahme von 4 At. Wasser in die Formel der Margarinsäure.

1 At. Margarinsäure	$C_{70} H_{138} O_8$
4 At. Wasser	$H_8 O_4$
Fremy's Formel der Hydromargaritinsäure	$C_{70} H_{146} O_{12}$

Bei der Bildung der Hydromargarinsäure aus Hydromargaritin- und Metamargarinsäure würden sich von den Elementen beider die Bestandtheile eines Atoms Wasser trennen.

Hydromargaritinsäure	$C_{70}\ H_{146}\ O_{12}$
Metamargarinsäure	$C_{70}\ H_{140}\ O_{9}$
	$C_{140}\ H_{286}\ O_{21}$
minus 1 At. Wasser	$H_2\ O$
2 At. Hydromargarinsäure	$C_{140}\ H_{284}\ O_{20}$

Diese Entwickelung in der Form, so wie sie von *Fremy* gegeben ist, giebt ein deutliches Bild über die Entstehung dieser Säuren und über die Metamorphosen, die sie durch die Einwirkung der Wärme erfahren; allein die Analysen können nicht als genügende Begründung dieser Ansicht angesehen werden. Dasselbe gilt von der vorhererwähnten Ansicht, welcher eine feste Basis in den unbestimmten Atomgewichten mangelt, so wie sie nemlich aus den Analysen der Salze dieser Säuren sich ergeben haben.

Eine von beiden abweichende Ansicht über die Constitution dieser Säuren ist von *Berzelius* aufgestellt worden, er betrachtet sie als verschiedene Oxidationsstufen eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Formel $C_{35}\ H_{70}$ zusammengesetzten Radikals, was er *Piotin* nennt, und man würde in diesen drei Säuren eine piotinige Säure, Unterpiotinsäure und Piotinsäure haben. Bezeichnet man dieses Radikal mit 2R, so ist

2R + 3O Metamargarinsäure,	= Piotinige Säure,
2R + 4O Hydromargarinsäure,	= Unterpiotinsäure,
2R + 5O Hydromargaritinsäure,	= Piotinsäure.

Die Uebereinstimmung der von *Fremy* durch die Analyse gefundenen Zahlen der als wasserfrei betrachteten Säuren, von denen man, wie bemerkt, allen Grund hat zu glauben, dafs sie sich nur der Wahrheit nähern mit den nach diesen Formeln berechneten, ist überraschend: allein mit der Annahme dieser Constitution hört alle Einsicht in ihre Metamorphosen auf, und noch viel weniger kann man hieraus Rechenschaft über ihre Bildung geben; diefs ist aber der eigentliche Zweck einer analytischen Untersuchung.

Wie wenig die Uebereinstimmung solcher Berechnungen als Maafsstab für die Beurtheilung eines analytischen Resultates angenommen werden dürfen, ersieht man z. B. aus der folgenden Formel für die Hydromargaritinsäure, welche nach derselben als saures margarinsaures Aethyloxid angesehen werden kann. Die Formel $C_{74}\ H_{150}\ O_{12}$ giebt in 100 Theilen

			Fremy gefunden
Kohlenstoff	72,5	—	72,1
Wasserstoff	12,0	—	12,3
Sauerstoff	15,5	—	15,6
	100,00	—	100,00

und sie enthält die Elemente von

1 At. Margarinsäure	$C_{70}\ H_{154}\ O_8$
1 — Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
3 — Wasser	$H_6\ O_3$
1 At. Hydromargaritinsäure	$= C_{74}\ H_{150}\ O_{12}$

Metolein- und Hydroleinsäure.

Beide Säuren werden als Produkte der Metamorphose der Oelsäure oder des Oleins in dem Olivenöl erhalten, wenn letzteres mit Schwefelsäurehydrat in Berührung gebracht wird. Die Metoleinsäure bleibt bei der Darstellung der Metamargarinsäure, wenn das Gemisch beider mit Alkohol behandelt wird, zum gröfsten Theil ungelöst zurück; durch Kochen mit frischem Alkohol und Aussetzen einer niederen Temperatur, wo sich die letzten Spuren Metamargarinsäure in festem Zustande ausscheiden, bleibt zuletzt reine Metoleinsäure.

Die Hydroleinsäure bleibt bei der Darstellung der Hydromargaritinsäure im Alkohol gelöst, woraus sie durch Zusatz von Wasser gefällt

wird. Wenn man sie lange Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0 aussetzt, so scheidet sich die noch gelöste Hydromargaritinsäure kristallinisch ab.

Metoleinsäure.

Symb.: $m\overline{O}l + 2aq.$

Die Metoleinsäure stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol ist. Dieser letztere Charakter unterscheidet sie sehr wesentlich von der Oelsäure und Hydroleinsäure.

Durch Destillation wird sie zersetzt in Kohlensäure und einen flüssigen Kohlenwasserstoff. Mit Bleioxid erhitzt verliert die Metoleinsäure 2 Aeq. Wasser. In den übrigen Verbindungen der Metoleinsäure mit Basen wird nach *Fremy* 1 Aeq. Wasser ersetzt durch 2 Aeq. Basis, ein Verhältnifs, was ungewöhnlich ist; die meisten metoleinsauren Salze sind saure Salze, die mit alkalischer Basis sind löslich, alle übrigen unlöslich und schwierig kristallisirbar.

Hydroleinsäure.

Symb.: $h\overline{O}l + 2aq.$

Die Hydroleinsäure ist eine wenig gefärbte ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether und Alkohol, im unreinen Zustande besitzt sie oft einen schwachen aromatischen Geruch.

Mit Bleioxid zusammen erhitzt verliert sie 2 Aeq. Wasser, die übrigen salzartigen Verbindungen dieser Säure enthalten 2 Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. Wasser, so dafs mithin nur 1 Aeq. Hydratwasser ersetzt ist durch die metallische Basis.

Zersetzungsprodukte der Metolein- und Hydroleinsäure.

Wenn man diese beiden Säuren der Destillation unterwirft, so zerlegen sie sich in Kohlensäure, in zwei sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen, in Elaen und Oleen, und in eine andere ölartige Flüssigkeit. Oleen und Elaen besitzen eine dem ölbildenden Gase gleiche Zusammensetzung. Sie können von einander durch ihren ungleichen Siedpunkt getrennt werden. Unterwirft man das Produkt der Zersetzung der beiden Säuren einer neuen Destillation bei 130°, so gehen die beiden Kohlenwasserstoffverbindungen über, während das beigemischte dritte ölartige Produkt zurückbleibt.

Wenn man nun das Uebergegangene mit etwas Kalilauge von beigemischten fetten Säuren befreit und eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läfst, so hat man ein reines Gemenge von Oleen mit Elaen. Beide können von einander durch vorsichtige Destillation getrennt werden. Das Oleen siedet bei 55° und destillirt zuerst über, das Elaen bleibt im Rückstand; wird dieser eine Zeitlang einer Temperatur von 100° ausgesetzt und zuletzt über trocknes Kalihydrat rectificirt, so wird ihm das beigemischte dritte ölartige Produkt, was *Fremy empyreumatisches Oel* nennt, entzogen.

Oleen.

Farblose, ätherartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von schwach knoblauchartigem, durchdringendem, ekelhaftem Geruch, sehr entzündlich mit weifser schwach ins Grünliche spielenden Flamme brennend, kaum löslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; es scheint auf den Organismus eine giftige Wirkung zu haben, indem Vögel seinem Dampf

ausgesetzt davon sterben. Der Siedpunkt des reinen Oleens ist 55°, das spec. Gewicht seines Dampfes nach dem Versuch 2,875.

Elaen.

Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, siedet bei 110°, von ähnlichem Geruch wie Oleen, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 4,488, brennt mit weifser leuchtender Flamme. Erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Veränderung. Verbindet sich mit Chlor unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Die neue Chlorverbindung ist flüssig und enthält 55,64 Kohlenstoff, 9,04 Wasserstoff, 35 Chlor.

Ueber die Zusammensetzung der Metolein- und Hydroleinsäure.

Fremy erhielt durch die Analyse des Metoleinsäurehydrats und des metoleinsauren Silberoxids folgende Zahlen für ihre Zusammensetzung:

	Metoleinsäurehydrat.		Metoleinsäure im Silbersalz.
Kohlenstoff	75,8	—	77,2
Wasserstoff	11,9	—	12,2
Sauerstoff	12,3	—	10,6
	100,0		100,0

Hieraus berechnet er folgende theoretische Zusammensetzung:

	Hydrat.		Wasserfreie Säure.
C_{70}	— 75,9;	C_{70}	— 77,3
H_{128}	— 11,3;	H_{126}	— 11,3
O_9	— 12,8;	O_8	— 11,4
	100,0		100,0

Der Quantität des Wassers nach, welche aus der Metoleinsäure durch Behandlung mit Bleioxid abgeschieden wird (2 Atome), würde, wie man sieht, das Silbersalz neben 2 Aeq. Silberoxid noch 1 At. Wasser enthalten. Das Atom der wasserfreien Säure würde seyn, das Wasseratom abgezogen, $C_{70} H_{124} O_7 = 3412{,}2$. *Fremy* erhielt aber bei der Analyse des Silbersalzes auf 213 Säure, 70 Silberoxid, und hiernach berechnet ist das Aequivalent der Säure 4415. Zieht man hiervon 1 At. Wasser ab, so bleibt die Zahl 4303,.., welche stets noch um ¼ höher ist als die Zahl, welche *Fremy* annimmt.

Berechnet man nach dem Atomgewicht der Säure, so wie es aus dem Silbersalz erhalten worden, die Zusammensetzung der wasserfreien und der wasserhaltigen Metoleinsäure, so erhält man

90 At. Kohlenstoff	6879,150	—	76,98
170 At. Wasserstoff	1060,750	—	11,83
10 At. Sauerstoff	1000,000	—	11,19
	8939,900	—	100,00

Nach diesem Atomgewicht wäre die Metoleinsäure eine zweibasische Säure, d. h. sie würde in ihren neutralen Salzen sich mit 2 At. Basis verbinden. Das Hydrat dieser Säure wäre demnach nach der Formel $C_{90} H_{174} O_{12}$, die wasserfreie nach der Formel $C_{90} H_{170} O_{10}$ zusammengesetzt. Diese Formeln geben in 100 Theilen

	Hydrat.		Wasserfreie Säure.
Kohlenstoff	75,06	—	76,98
Wasserstoff	11,83	—	11,83
Sauerstoff	13,11	—	11,19
	100,00		100,00

Diese theoretischen Resultate entfernen sich im Kohlenstoffgehalte sehr wenig von denen der directen Versuche; der kleine Ueberschufs von Koh-

lenstoff liefse sich voraussehen, indem die Entfernung der letzten Spuren Metamargarinsäure auf dem befolgten Wege nicht zu erwarten steht.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so erklärt sich die Zersetzung des Metoleinsäurehydrats durch die Einwirkung der Wärme auf eine höchst einfache Weise; es trennen sich nemlich davon die Elemente von 5 Atomen Kohlensäure und 2 At. Wasser, es bleibt in Folge der Abscheidung derselben ein dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff.

$$\begin{array}{r} C_{90}\ H_{174}\ O_{12} \\ \text{minus}\ C_{5}\ H_{4}\ O_{12} \\ \hline C_{85}\ H_{170} \end{array} = 5CO_2 + 2H_2O$$

Diese Formel kann zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ausdrücken, wovon die eine das Oleen aus $C_{40}\ H_{80}$, die andere des Elaen aus $C_{45}\ H_{90}$ besteht. *Fremy* fand nemlich das spec. Gewicht des Dampfes des Elaen = 4,488, woraus sich ergiebt, dafs 1 Vol. 4½ Vol. (45) Kohlenstoff auf 9 Vol. (90) Wasserstoff enthält; hiernach erhält man für das berechnete spec. Gewicht 4,4117. In der Chlorverbindung, welche das letztere bildet, würden hiernach 10 At. Wasserstoff ersetzt durch ihre Aequivalente an Chlor, und diese Verbindung würde in 100 Theilen geben

45 At. Kohlenstoff	3439,575	—	55,91
80 At. Wasserstoff	499,180	—	8,11
10 At. Chlor	2213,25	—	35,98
	6152,065	—	100,00

Nach *Fremy* enthält diese Verbindung 1 Vol. Elaen 4,5C + 9H auf 1 Vol. Chlor, allein die grofse Menge Chlorwasserstoff, die sich bei seiner Bildung entwickelt, ist ein directer Beweis gegen diese Zusammensetzung.

Was die Zusammensetzung der Hydroleinsäure betrifft, so ist sie nach *Fremy*

	Hydrat.			In den Salzen.		
Kohlenstoff	73,9	— 74,38	—	75,5	— 75,33	
Wasserstoff	11,8	— 11,92	—	12,4	— 11,86	
Sauerstoff	14,3	— 13,70	—	12,1	— 12,81	
	100,0	— 100,00	—	100,0	— 100,00	

Hieraus berechnet *Fremy* die folgende Zusammensetzung, welche doppelt genommen ist, um die halben Aequivalente zu vermeiden.

Hydrat.		Wasserfreie Säure.	
O_{70}	— 74,47	C_{70}	— 75,9
H_{130}	— 11,62	H_{122}	— 11,3
O_{10}	— 13,91	O_9	— 12,8
	100,00		100,0

Man bemerkt leicht, dafs die Analysen mit dem theoretischen Resultat sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Die wasserfreie Hydroleinsäure wäre hiernach isomerisch mit der wasserhaltigen Metoleinsäure, und die Formel $C_{90}\ H_{174}\ O_{12}$ würde ebensogut die Zusammensetzung der wasserfreien Hydroleinsäure ausdrücken und ihre Zersetzungsweise durch die Wärme erklären können. Nach *Fremy* wird das Aeq. der Säure durch durch die Zahl 3468,4 ausgedrückt, aber aus seiner Analyse des Bleisalzes ergiebt sich für 1 Aeq. Säure die Zahl 11254, und der des Silbersalzes die Zahl 5770, . . ., welche sehr weit von der angenommenen sich entfernen.

Verhalten der fetten Körper zu salpetriger Säure.

Elaidin.

Poutet machte die Entdeckung, dafs Olivenöl und mehrere andere flüssige fette Körper bei Berührung mit kalt bereitetem saurem salpeter-

saurem Quecksilberoxidul fest werden und eine wachsartige Beschaffenheit annehmen. Diese Beobachtung wurde der Gegenstand einer Untersuchung von *Boudet*, als deren Resultat sich die Auffindung eines eigenthümlichen Körpers herausstellte, den man als eine salzartige Verbindung einer eigenthümlichen Säure, der *Elaidinsäure*, mit Glyceryloxid betrachten kann. *Boudet* wies ferner nach, dafs die Eigenschaft des salpetersauren Quecksilberoxiduls diesem Salz nicht an und für sich, sondern der salpetrigen Säure angehört, welche entweder fertig gebildet in der Auflösung desselben vorhanden ist, oder durch die Berührung mit dem fetten Oele gebildet wird.

Das Festwerden der Oele findet statt, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure vermischt, in welcher die darin enthaltene salpetrige Säure vorzugsweise wirkt. Je nach der gröfseren oder geringeren Menge derselben dauert es kürzere oder längere Zeit zur Hervorbringung dieser Veränderung. Eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 38° B. mit 1 Th. Untersalpetersäure ($N_2 O_4$), so wie man sie durch Destillation des salpetersauren Bleioxids erhält, mit Olivenöl gemischt, zeigte folgendes Verhalten:

1 Th.	Untersalpetersäure	mit 33 Th.	Olivenöl gemengt	wurde fest in 70 Min.
1 —	—	50 —	—	78 —
1 —	—	75 —	—	84 —
1 —	—	100 —	—	130 —
1 —	—	200 —	—	435 —
1 —	—	400 —	—	zeigte keine Veränderung.

Die geringe Menge salpetriger Säure, welche nöthig ist, um die Verwandlung des Olivenöls in eine feste Masse hervorzubringen, so wie die Erfahrung, dafs sie bei manchen Oelen, namentlich beim Ricinusöl, ersetzt werden kann durch schweflige Säure, macht seine Wirkungsweise zu einem bis jetzt nicht gelösten Problem.

Das Mandelöl, Acaciennufsöl, Repsöl, Ricinusöl, Haselnufsöl theilen die Eigenschaft des Olivenöls, durch rauchende Salpetersäure oder salpetersaures Quecksilberoxidul fest zu werden.

Leinöl, Hanföl, Nufsöl, Mohnöl, Bucheckeröl, lauter sogenannte trocknende Oele, erleiden durch die nemlichen Körper, ausser einer braunen Färbung, keine bemerkbare Veränderung. Eine Beimischung derselben zu den genannten fetten nicht trocknenden Oelen verzögert ihr Festwerden. 1 Th. Mohnöl zu einer Mischung von 100 Th. Olivenöl und 4 Th. des angegebenen Gemenges von Salpetersäure und Untersalpetersäure verzögert das Festwerden um 40 Minuten; bei einem Gehalte von 5 p. c. dauert es 90 Minuten länger.

Das Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die fetten nicht trocknenden Oele ist bei allen von einerlei Beschaffenheit, es stellt eine gelbliche feste Masse dar, auf deren Oberfläche sich nach einigen Tagen eine Art von Efflorescenz von leichter wolliger Beschaffenheit zeigt; mit Alkohol erwärmt und gewaschen wird sie vollkommen weifs. Die von dem Alkohol gelöste gelbe färbende Substanz nimmt mit Alkalien eine ziegelrothe dunkle Färbung an. Mit salpetriger Säure dargestellt besitzt sie keine saure Reaction. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul erhalten reagirt sie sauer und enthält ein Quecksilbersalz; das letztere zerlegt sich nach und nach, es scheidet sich metallisches Quecksilber ab, wodurch die Masse eine graue Farbe annimmt.

Wird die mit siedendem Alkohol behandelte weifs gewordene Masse zwischen Druckpapier stark gepreſst, die trockne Masse in warmem Aether gelöst und einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, oder mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so scheidet sich reines Elaidin aus; die über den feinen Kristallen stehende Mutterlauge besitzt eine dunkelrothe Farbe, durch Waschen mit kaltem Aether kann sie entfernt werden.

Das Olivenöl und die andern Oele, welche zur Bildung des Elaidins Veranlassung geben, enthalten nach der gewöhnlichen Annahme Glyceryloxid in Verbindung mit Oelsäure und Margarinsäure, man erhält als Pro-

dukt einen in seinen Eigenschaften stets gleichen Körper, aus dem sich weder Oelsäure noch Margarinsäure scheiden läfst; es ist klar, dafs die Elemente beider Säuren Antheil genommen haben an der Bildung des *Elaidins*.

Es ist erwähnt worden, dafs das Elaidin eine eigenthümliche Säure enthält, die Elaidinsäure In Verbindung mit Glyceryloxid; behandelt man es mit Alkalien, so wird Glyceryloxidhydrat abgeschieden und man erhält ein elaidinsaures Salz mit alkalischer Basis.

Das Elaidin enthält als Hauptbestandtheil Glyceryloxid und Elaidinsäure, allein neben der letzteren ist darin eine Verbindung von Oelsäure mit Glyceryloxid enthalten; das aus Olivenöl dargestellte enthält *Margarin*, das aus Mandelöl ist frei von Margarin. Wird das Elaidin mit Alkalien verseift, so scheidet sich Glyceryloxid ab, und das Alkali vereinigt sich mit Elaidin-, Oelsäure und Margarinsäure. Es entsteht ein dicker durchsichtiger Seifenleim, aus dem sich in der Wärme, bei Zusatz von Wein- oder Schwefelsäure, ein Gemenge der genannten fetten Säuren in Gestalt eines flüssigen Oels auf der Oberfläche abscheidet; es erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche bei 38,5° schmilzt (reine Elaidinsäure schmilzt bei 44°; *Meyer*).

Die Oelsäure läfst sich direct in Elaidinsäure durch Berührung mit salpetriger Säure verwandeln, wobei man die Bildung des schon erwähnten rothen Körpers bemerkt. Reine Margarinsäure für sich geht aber unter denselben Umständen nicht in Elaidinsäure über. Wird sie hingegen in Oelsäure gelöst, so verschwinden beide und man erhält an ihrer Stelle nur Elaidinsäure (?). Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerther, da die feste Verbindung von Olein und Margarin in dem Zustande, wie man sie aus erstarrtem Olivenöl durch Auspressen erhält, bei Berührung mit Untersalpetersäure nur theilweise in Elaidin verwandelt wird; das Olein geht in diesem Fall allein in Elaidin über, während das Margarin nicht verändert wird (?) (*Pelouze* und *Boudet*).

Behandelt man das erhaltene Gemenge von Elaidin mit Margarin, dessen Schmelzpunkt zwischen beiden liegt, mit Alkalien, und das gebildete elaidin- und margarinsaure Alkali mit einer Säure, so hat man ein Gemenge von Elaidinsäure und Margarinsäure, welches in siedendem Alkohol gelöst beim Erkalten sich scheidet in Margarinsäure, die herauskristallisirt, und in Elaidinsäure, welche in der Mutterlauge bleibt. (*Pelouze* und *Boudet*.)

In allen Fällen verwandelt sich das Olein und die Oelsäure der fetten nicht trocknenden Oele, das Olein des Menschen- und Schweineschmalzes, bei Berührung mit Untersalpetersäure in Elaidin oder Elaidinsäure.

Das reine Stearin oder seine Verbindung mit Olein, so wie sie der feste Theil der Kakaobutter darstellt, geht unter keinerlei Bedingungen in Elaidin über (*Pelouze & Boudet*). Behandelt man Schweineschmalz mit Untersalpetersäure, so nimmt es eine bei weitem festere Beschaffenheit an, als es vorher besafs, und bei der Verseifung dieser Verbindung mit Alkalien findet man diese mit einem Gemenge von fetten Säuren vereinigt, dessen Schmelzpunkt bei weitem höher ist (57—58°) als der Schmelzpunkt der Elaidinsäure (*Boudet*). Löst man Stearinsäure in einem trocknenden Oele auf und behandelt diese Lösung auf die nemliche Weise, wie das Olivenöl, mit Untersalpetersäure, so geht sie nicht in Elaidinsäure über (*Pelouze & Boudet*).

Das Elaidin aus Olivenöl ist blendend weifs, undeutlich kristallinisch, es schmilzt bei 32° (*Meyer*), bei 36° (*Boudet*), löst sich leicht und in Menge in Aether, in 200 Th. siedendem Weingeist von 0,8978 spec. Gewicht. *Meyer* fand für seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,363	— 78,412
Wasserstoff	12.051	— 12,006
Sauerstoff	9,586	— 9,582

Der trocknen Destillation unterworfen erhält man brennbare Gasarten, Akrolein, unveränderte Elaidinsäure (?) und Fettsäure.

Mit Alkali verseift, erhält man bei Zersetzung der Seife mit Säuren unreine Elaidinsäure, welche bei 38° schmilzt und deren Schmelzpunkt zuletzt, bei häufigen Kristallisationen aus Alkohol, auf 42° steigt. (*Meyer, Laurent.*)

Laurent erhielt in der Analyse dieser bei 42° schmelzenden Säure

Kohlenstoff	76,40
Wasserstoff	12,27
Sauerstoff	11,33

er berechnet hierauf die Formel C_{70} H_{136} O_6. Das Aequivalent der Elaidinsäure würde hiernach seyn 3499,7.

In der Zusammensetzung des Elaidins bemerkt man leicht, dafs sein Kohlenstoffgehalt höher ist als der des Elaidinsäurehydrats, was nicht stattfinden könnte, wenn die fetten Säuren in diesem Körper vereinigt wären mit einem Oxid, was, wie das Glyceryloxid gewöhnlich angenommen wird, 5 At. Sauerstoff enthält.

Behandelt man Elaidin mit einem grofsen Ueberschufs Untersalpetersäure, so wird es schnell flüssig und Elaidinsäure und Glyceryloxid, welche darin enthalten sind, erleiden beide eine neue Veränderung. Man findet an ihrer Stelle eine an Sauerstoff reichere Säure wieder, die aber nicht an Glyceryloxid, sondern an Ammoniak gebunden ist. Dieses Ammoniak wird durch Säuren nicht entzogen und durch die Einwirkung von Alkalien entwickelt es sich nur allmählig. (*Pelouze & Boudet.*)

Verhalten des Ricinusöls gegen salpetrige Säure.

Bringt man Ricinusöl mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder mit salpetriger Säure zusammen, so färbt sich das Oel goldgelb und in kürzerer oder längerer Zeit erstarrt es zu einer gelben, durchscheinenden, wachsartigen, kristallinisch gestreiften Masse; bei einem grofsen Verhältnifs salpetriger Säure wird das Erstarren verlangsamt, bei einem Ueberschufs derselben entsteht plötzlich eine starke Wärme- und Gasentwickelung und das Oel nimmt, indem es undurchsichtig wird, eine zähe Beschaffenheit an.

Wenn das Oel durch die Einwirkung der salpetrigen Säure fest geworden ist, so beobachtet man eine schwache, aber lange dauernde Entwickelung von reinem Stickgas, dessen Volum zuletzt gleich ist dem Volum des erstarrten Oels. Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxiduls findet sich, wie bei seiner Wirkung auf das Olivenöl, ein Theil des Oxiduls zu Metall reducirt.

Palmin.

Wird das festgewordene Ricinusöl mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und diese Auflösung erkalten gelassen, so erhält man daraus eine Kristallisation von Palmin in kleinen undeutlich kristallinischen Körnern.

In reinem Zustande ist das Palmin weifs, es schmilzt bei 62° und erstarrt zu einer nicht kristallinischen, wachs- oder vielmehr harzartigen sehr zerbrechlichen Masse. Mit Wasser gekocht verbreitet es einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Bei 30° löst der Alkohol die Hälfte seines Gewichts Palmin auf; es ist sehr löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Wird das Palmin der Destillation unterworfen, so erhält man ein flüchtiges Oel und eine nichtflüchtige ölartige Säure, welche mit Bittererde ein festes in Alkohol lösliches Salz bildet. Wenn die Hälfte des Palmins überdestillirt ist, so erstarrt der Rückstand plötzlich, ähnlich wie in der Destillation des Ricinusöls, zu einer aufgeblähten festen Masse.

Von kaustischen Alkalien wird das Palmin wie die fetten Körper verseift, es entsteht Glyceryloxid und eine eigenthümliche Säure, welche mit dem Alkali ein den gewöhnlichen Seifen in seinen Eigenschaften ähnliches Salz bildet.

Palminsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird dem durch Behandlung des Palmins mit kaustischer Kalilauge erhaltenen Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz zugesetzt, bis eine Scheidung der Seife vom Wasser eintritt. Man läfst erkalten, löst die gebildete Natronseife zum zweitenmal in Wasser und scheidet sie wieder vom Wasser durch Kochsalz. Die gereinigte Verbindung der Palminsäure mit Natron wird sodann durch Weinsäure zersetzt. Nach dem Erstarren der abgeschiedenen fetten Säure, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird sie in der Kälte in Alkohol gelöst und diese Auflösung an der Luft verdunsten lassen, wo reines Palminsäurehydrat kristallisirt. Sättigt man siedenden Alkohol mit Palminsäurehydrat, so ereignet es sich häufig, dafs nach dem Erkalten der Auflösung die gröfste Menge der aufgelösten Säure sich in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit (palminsaures Aethyloxid [?]) auf die Oberfläche begiebt.

Palminsäurehydrat kristallisirt in weifsen seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 50° schmelzen und sich mit grofser Leichtigkeit in Alkohol und Aether lösen.

Wird die Palminsäure der Destillation unterworfen, so beobachtet man einen starken eigenthümlichen Geruch, und es destillirt ein ölartiger Körper über, welcher beim Erkalten butterartig erstarrt. Gegen Ende der Operation geht ein gelbes brenzliches Oel über und im Rückstand bleibt nur eine kleine Menge Kohle.

Beim Erhitzen des Destillats mit Wasser erhält man ein flüchtiges Oel und im Rückstand eine fette Säure, welche in ihren Eigenschaften identisch zu seyn scheint mit Palminsäure.

Die Palminsäure bildet mit Natron ein neutrales und ein saures Salz. *Palminsaures Silberoxid* ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher 33,25 p. c. Silberoxid enthält.

Wirkung der schwefligen Säure auf Ricinusöl.

Leitet man einen Strom schwefligsaures Gas durch Ricinusöl, so wird es unter Absorbtion des Gases flüssiger und nach einiger Zeit erstarrt es zu einer festen Masse.

Die sich bildende feste Masse ist vollkommen weifs, schmilzt bei 66°, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, und giebt bei seiner Verseifung Palminsäure, welche bei 50° schmilzt.

Die Entstehung des Palmins und der Palminsäure durch die Einwirkung der schwefligen Säure ist höchst sonderbar und verdient eine genauere Untersuchung.

Verhalten der Fette gegen Metalloxide.

Seifen und *Pflaster.*

Die eigenthümlichen Veränderungen, welche die fetten Körper durch Alkalien und Bleioxid erfahren, sind am längsten bekannt.

Die Verbindungen, welche durch die ersteren entstehen, heifsen *Seifen*, die Bleioxidverbindungen heifsen *Pflaster*.

In dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt. *Galen*, *Oribasius Aegineta* und *Actius* erwähnen der gallischen; *Plinius* bemerkt, dafs die beste aus Ziegentalg und Holzasche bereitet werde, und bei den Deutschen eine feste und eine weiche Seife im Gebrauch sey.

Die Zusammensetzung der Seifen und Pflaster und ihre Bildungsweise war bis auf *Chevreul* als gänzlich unbekannt anzusehen; vor 1813 hielt man sie für Verbindungen von Alkalien oder Bleioxid mit Fett oder Oel, von denen die ersteren die Fähigkeit der Seife, sich in Wasser aufzulösen, vermittelten; man hatte zwar beobachtet, dafs das Oel oder Fett aus einer Seife abgeschieden, sich leichter wie vorher in Alkohol auflöse, und beim unmittelbaren Zusammenbringen mit Alkali wieder die Seife herzustellen vermöge, allein diefs blieben isolirte Beobachtungen, an die sich keine Art von Vorstellungen anknüpfen liefsen. Die wichtigste Entdeckung unter diesen war ohnstreitig die des Oelzuckers von *Scheele*, oder des Glyceryloxidhydrats bei der Pflasterbereitung aus Olivenöl und Bleioxid; es war diefs die einzige, welche den Entdeckungen des grofsen Naturforschers voranging, dem man die Kenntnifs von der Natur der Fette überhaupt, sowie über ihr allgemeines und besonderes Verhalten verdankt.

Bei der Untersuchung einer Seife beobachtete 1813 *Chevreul*, dafs ihre Auflösung in heifsem Wasser mit einer grofsen Menge Wasser vermischt sich trübte, und eine perlmutterglänzende Materie fallen liefs, welche er aus Alkali und einer bis dahin unbekannten fetten Materie von entschieden sauren Eigenschaften zusammengesetzt fand. Dies war der Ausgangspunkt einer der grofsartigsten Arbeiten, welche die Geschichte der Chemie aufweist, in welcher er nicht allein eine grofse Reihe bis dahin unbekannter Verbindungen entdeckte, sondern auch die Grundlagen aller gegenwärtig herrschenden Methoden in der Analyse und Untersuchung organischer Materien überhaupt feststellte. Sein hoher philosophischer Geist erkannte zu einer Zeit, wo Forschungen dieser Art nur wenig Anklang und Aufmunterung fanden, dafs die Elementaranalyse für sich allein nur ein schwaches Hülfsmittel ist, um zur sicheren Erkenntnifs der Zusammensetzung eines complexen organischen Körpers zu gelangen, dafs zur Controle und Beurtheilung ihrer Richtigkeit ein gründliches Studium der Veränderungen gehöre, welche diese Körper durch die Einwirkung anderer erfahren, und dafs zuletzt nur die Kenntnifs der Quantitäten der hierbei gebildeten Produkte und ihrer Zusammensetzung zu einer unzweifelhaften Kenntnifs der Zusammensetzung des Körpers führe, aus dem sie entstanden sind.

Das gegenwärtig herrschende Princip einer jeden organischen Untersuchung, einen Körper nemlich einer Reihe von Veränderungen zu unterwerfen, und aus der Ausmittelung des Zusammenhangs dieser Veränderungen seine Zusammensetzung zu begründen, diefs Princip verdankt man *Chevreul*. Es führte ihn den richtigen Weg zu zahlreichen Entdeckungen, und schützte ihn vor Fehlern zu einer Zeit, wo alles Irrthum war, was nur entfernt die Kenntnifs der complexen organischen Materien berührte. In der ganzen Zeit, wo man den hohen Werth dieses Princips nicht anerkannte, machte man Analysen und Beobachtungen, aber man machte keine, welche geeignet waren, klare Vorstellungen zu begründen, und Licht in einem undurchdringlichen Dunkel zu verbreiten. Erst seit 1824, wo *Dumas* und *Boullay* dieses Princip auf die Untersuchung der zusammengesetzten Aetherarten anwandten, gab seine Anwendung auf organische

Untersuchungen überhaupt den Impuls zu dem aufserordentlichen Aufschwung, den seither die organische Chemie genommen hat.

Chevreul zeigte, dafs alle unter dem Namen Schmalz, Oel und Talg begriffenen Fette aus drei in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigten Materien, aus einer bei gewöhnlicher Temperatur und unter 0° stets flüssigen Substanz, dem *Olein*, und aus zwei festen Fetten, wovon er das eine mit *Stearin* (aus Hammelstalg), das andere mit *Margarin* bezeichnete, beide durch ihren Schmelzpunkt und durch die Säuren von einander verschieden, die man durch ihre Zersetzung daraus erhält.

Bei der Behandlung eines Fettes d. h. einer Glyceryloxidverbindung mit einer metallischen Basis, mit einem Alkali, Blei- oder Zinkoxid, tritt Zersetzung ein; die Alkalien oder Metalloxide vereinigen sich mit den darin enthaltenen fetten Säuren, die ersteren zu löslichen Seifen, die andern zu unlöslichen Salzen, zu Pflastern. Das Glyceryloxid verbindet sich in dem Moment seiner Trennung von den fetten Säuren mit Wasser und bildet damit Glyceryloxidhydrat oder Oelsüfs, Oelzucker.

Das Gewicht des Glyceryloxidhydrats addirt zu dem der wieder abgeschiedenen Hydrate der fetten Säuren beträgt mehr als die Menge des zur Seifenbildung genommenen Fettes. Dieser Gewichtsüberschufs erklärt sich aus dem Wasseraufnehmen des Glyceryloxids und der fetten Säuren, welche im freien Zustande als Hydrate wieder erhalten werden.

Bei der Zersetzung der Fette durch Alkalien werden aufser den genannten Produkten keine andern gebildet, und bei Abschlufs oder Zutritt der Luft geht die Seifenbildung auf gleiche Weise von statten. Nur wenn die fetten Körper Verbindungen von Glyceryloxid mit flüchtigen riechenden Säuren enthalten, besitzen die gebildeten Seifen Geruch.

Bei der Anwendung von starken Laugen trennen sich die gebildeten Seifen von der concentrirten Flüssigkeit, und sammeln sich auf der Oberfläche derselben; das Glyceryloxid bleibt stets in Auflösung in der alkalischen Flüssigkeit. Bei der Anwendung von schwachen verdünnten Laugen bleibt die gebildete Seife in der heifsen Flüssigkeit gelöst; beim Erkalten erstarrt sie zu einer gallertartigen, mehr oder weniger schmierigen, weifsen undurchsichtigen oder durchscheinenden Masse, zu dem sogenannten *Seifenleim*.

Man unterscheidet *feste harte Seifen* und *Schmierseifen*; die letzteren werden aus trocknenden Oelen erhalten, und enthalten als alkalische Basis das Kali; um die Consistenz dieser Seifen zu verstärken, werden Talg oder fette Oele bei der Fabrikation zugesetzt, welche für sich feste Seifen bilden.

Die harten Seifen enthalten als Basis das Natron, und werden im Allgemeinen aus vegetabilischen nichttrocknenden Oelen oder Talgarten dargestellt.

Die Natronseifen werden in Frankreich und England direct mit kaustischer Soda und Fett, in Deutschland durch wechselseitige Zersetzung von Kaliseifen mit Chlornatrium dargestellt.

Die im Handel vorkommenden Seifen, aus vegetabilischen Fetten dargestellt, bestehen aus Gemengen von ölsaurem und margarinsaurem Alkali; die aus thierischen Fetten sind Salze mit alkalischer Basis von Talg-, Margarin- und Oelsäure.

Die Natron- und Kaliseifen sind leicht in heifsem Wasser und Alkohol löslich, Zusatz von vielem Wasser zur wässerigen Auflösung bewirkt eine Scheidung, die neutralen Salze der Talg- und Margarinsäure zerlegen sich in freies Alkali, was gelöst bleibt, und in saures talg- oder margarinsaures Alkali, was in Gestalt von kristallinischen perlmutterglänzenden Flittern sich zu Boden setzt.

Die äufsere Beschaffenheit der Seifen, die Festigkeit nemlich oder die Weichheit, hängt von ihrem Verhalten zum Wasser ab. Die Seifen sind hart, wenn sie das Wasser, was sie enthalten, durch blofse Aussetzung

an die Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren, und lösen sich langsam in Wasser, ohne sich zu zertheilen. Die weichen Seifen können im Gegentheil an der Luft nicht getrocknet werden, sie halten mehr oder weniger Wasser zurück, wodurch sie weich oder gelatinös werden. Im trocknen Zustande mit Wasser übergossen lösen sie sich darin auf, indem sie zerfliefsen.

In Hinsicht auf die Basen findet sich stets, dafs die Kaliseifen leichter in Wasser löslich sind, als die Natronseifen.

Das talgsaure *Natron* kann als der Typus der harten Seifen betrachtet werden; mit dem 10fachen Gewicht Wasser in Berührung, erleidet es keine bemerkbare Veränderung.

Das talgsaure *Kali* bildet mit derselben Menge Wasser einen dicken Schleim.

Oelsaures Natron ist in 10 Theilen Wasser löslich. Das ölsaure Kali löst sich in 4 Theilen, und bildet mit 2 Theilen Wasser eine Gallerte; es besitzt eine so grofse Anziehung zum Wasser, dafs 100 Th. davon in feuchter Luft 162 Th. absorbiren. Die Margarinsäure verhält sich ähnlich wie die Talgsäure. Es folgt hieraus von selbst, dafs die Seifen um so weicher sind, je mehr ölsaures, und um so härter, je mehr talg- und margarinsaures Salz sie enthalten.

Die Natronseifen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Kochsalz, oder gegen eine Auflösung davon in Wasser. Der Natronseife geht nemlich, wie den thierischen Materien, der Muskelfaser etc., die Fähigkeit ab, von Kochsalzlösung bei einem gewissen Concentrationsgrade durchdrungen zu werden, oder sich darin aufzulösen, und diese merkwürdige Eigenschaft, welche andere Salze, wenigstens essigsaures Kali, ebenfalls, wiewohl in weit schwächerem Grade besitzen, läfst sich als die Hauptbedingung, wenn auch nicht der Seifenbildung, wohl aber der Seifenfabrikation betrachten, von ihr ist die Abscheidung alles freien Alkali's, des Glyceryloxids, die Reinigung also und die Form, sowie der Wassergehalt abhängig, in welcher die Seife im Handel vorkommt.

Bringt man feinzertheilte Seife in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommt, in eine bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigte Auflösung von Kochsalz, so schwimmt sie darauf ohne davon benetzt zu werden, erhitzt man sie damit zum Sieden, so vertheilt sie sich ohne zu schäumen in Gestalt von gallertartigen Flocken, welche auf der Auflösung sich sammeln, und nach dem Erkalten sich zu einer festen Masse wieder vereinigen, aus der die Kochsalzlösung abfliefst wie Wasser von Fett.

Nimmt man von den gallertartigen Flocken aus der heifsen Flüssigkeit heraus und läfst sie erkalten, so erstarren sie zu einer undurchsichtigen festen Masse, welche beim Zerdrücken zwischen den Fingern sich zu feinen Blättern zertheilt, ohne dafs Theile davon zwischen denselben kleben bleiben.

Ist die Kochsalzlösung nicht gesättigt, enthält sie also weniger Salz, als sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze aufzunehmen vermag, so tritt eine Theilung des Wassers ein; die Seife nimmt eine gewisse Quantität Wasser in sich auf, die Flocken zertheilen sich beim Sieden in der Flüssigkeit. Aber selbst wenn das Wasser nur $\frac{1}{400}$ Kochsalz enthält, tritt beim Sieden keine Lösung ein.

Läfst man die mit verdünnter alkalisch gemachter Kochsalzlösung gekochte Seife in der Flüssigkeit erkalten, so sammelt sie sich ebenfalls wieder auf der Oberfläche, und erstarrt zu einer Masse, deren Zustand der Festigkeit oder Weichheit abhängig ist von dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, das heifst von dem Wassergehalte, den sie aus der Kochsalzlösung aufgenommen hat.

Läfst man die verdünnte Kochsalzlösung mit der Seife längere Zeit sieden, so blähen sich die wasserreichen Flocken der zertheilten Seife, die Mischung nimmt eine zähe schaumartige Beschaffenheit an; auf einen Spatel

genommen bemerkt man aber stets, dafs die Flocken in der wässerigen salzartigen Flüssigkeit nicht gelöst sind, dafs die letztere sich davon trennt und abfliefst, während die Flocken der Seife an dem Spatel hängen bleiben. Die erkalteten und erstarrten Flocken sind alsdann schmierig und klebend an den Fingern beim Druck oder Zertheilen, und diese Klebrigkeit nimmt bis zu einem gewissen Grade mit ihrem Wassergehalt zu.

Beim fortgesetzten Sieden verändert sich die Beschaffenheit dieser Mischung; in dem Verhältnifs nemlich, als die Salzlösung durch die Verdunstung Wasser verliert, entzieht sie das verlorne Wasser den gallertartigen Flocken wieder, diese nehmen eine minder vertheilte Beschaffenheit an, die siedende Mischung fährt fort zu schäumen, allein die Schaumblasen werden gröfser.

Es kommt zuletzt ein Zeitpunkt, wo die Salzlösung den Punkt ihrer Sättigung erreicht hat; vor demselben sieht man grofse glänzende mit Farben spielende Blasen sich bilden, und ganz kurze Zeit darauf verschwindet aller Schaum, die Flüssigkeit siedet ohne ferner in die Höhe zu steigen oder consistente Blasen zu werfen, alle Seife findet sich in einer durchscheinenden, durch dazwischenliegende Kochsalzlösung mehr oder weniger zertheilte, Masse auf der Oberfläche derselben; sie ist jetzt in den Zustand übergegangen, wo Kochsalzlösung und Seife sich gegenseitig kein Wasser mehr entziehen. Diesen Zustand bezeichnen die Seifensieder mit *Kern*. Wird die weiche Seife aus der heifsen Flüssigkeit herausgenommen und in passenden Vorrichtungen erkalten lassen, wobei man, so lange sie noch weich ist, durch Umrühren eine völlige Vereinigung der Seife und Zusammenfliefsen der Salzauflösung bewirkt, so ist sie nach dem Erkalten so fest, dafs sie nur schwierig einen Eindruck mit den Fingern annimmt, sie hat alles klebende völlig verloren, und ist nun in dem Zustande, in welcher sie *Kernseife* genannt wird.

Aus einer concentrirten alkalischen Auflösung von Seife in Wasser scheidet sich die aufgelöste Seife bei Zusatz von Kochsalz oder Kochsalzlösung in gallertartigen Flocken ab, und es entsteht eine Mischung, die sich genau so verhält, wie die feste Seife, die man mit verdünnter Kochsalzlösung sieden liefs.

Kohlensaures Kali und Kalihydrat verhalten sich in concentrirten Lösungen genau wie Kochsalz, d. h. sie bewirken eine Scheidung der aufgelösten Seife von der alkalischen Flüssigkeit, in der sie absolut unlöslich ist.

Die Anwendung des eben angeführten Verhaltens auf die Seifenfabrikation ergiebt sich von selbst. Das Fett wird mit der kaustischen Lauge bis zum völligen Verschwinden aller fetten Theile im Sieden erhalten, die Lauge darf nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt seyn, sie mufs so viel Wasser enthalten, dafs die gebildete Seife darin vollkommen gelöst bleibt. Man kann z. B. Talg mit Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht Tage lang im Sieden erhalten, ohne dafs sich Seife bildet; wird die Lauge concentrirter, so entsteht eine theilweise Verseifung des Talgs, aber die Seife löst sich nicht in der Flüssigkeit auf, sondern sie scheidet sich als feste Masse auf der Oberfläche derselben ab; giefst man nun nach und nach Wasser zu und fährt fort zu sieden, so wird bei einem gewissen Punkte die Masse plötzlich schleimig und dick, und bei mehr Wasser entsteht eine Art zäher Emulsion, *Seifenleim*, welche, wenn Alkali genug vorhanden ist, bei fortgesetzter Erhitzung vollkommen klar und durchsichtig wie der hellste Zuckersyrup wird, sie läfst sich in diesem Zustande in lange Fäden ziehen, welche beim Erkalten entweder durchsichtig bleiben, wie bei der Schmierseife, oder milchig und gallertartig werden. So lange die heifse Masse, auf einem Spatel im Abfliefsen betrachtet, den mindesten Schein von Trübheit besitzt, opalisirt, so mufs das Sieden fortgesetzt oder der Zusatz von Alkalilauge vermehrt werden. Bei vorwaltendem Alkaligehalte hängt das Trübbleiben des Seifenleims entweder von noch nicht vollendeter Zersetzung des Fettes, oder vom Mangel an Wasser ab; die

erstere entdeckt man leicht, wenn eine kleine Quantität der Masse, in destillirtem Wasser gelöst, eine trübe Flüssigkeit giebt; ist diese Auflösung klar und durchsichtig, so ist die Verseifung vollkommen; enthält die Lauge freien Kalk, so wird der Seifenleim ebenfalls nicht vollkommen klar, in diesem Fall bewirkt Zusatz von kohlensaurem Alkali augenblicklich die vollkommenste Klärung der Flüssigkeit.

Um die Trennung der Seife vom Wasser, freien Alkali und Glyceryloxid zu bewerkstelligen, wird dem siedenden Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz nach und nach zugesetzt, bei jedem Zusatz wird die völlige Auflösung des Zugesetzten abgewartet, es tritt sehr bald in der Flüssigkeit Gerinnung ein; mit dem ersten Zusatz von Kochsalz vermehrt sich die Consistenz des klaren Seifenleims, mit jedem weiteren wird er dünnflüssiger, er verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und fällt von einem Spatel in kurzen dicken Massen ab. Sobald die Gerinnung völlig eingetreten, das heifst, sobald man ein Abfliefsen einer klaren wässerigen Flüssigkeit von den gallertartigen Flocken, die sich gebildet haben, bemerkt, entfernt man das Feuer, läfst die Seife auf der Oberfläche sich sammeln, und läfst sie entweder mit der Flüssigkeit erkalten, oder man schöpft sie im warmen Zustande aus und läfst sie beim Erkalten fest werden.

In dem Zustande, in welchem man sie bei der ersten Operation erhalten hat, ist sie nicht rein, sie enthält viel Wasser, freies Alkali, eingemengte Unreinigkeiten der Lauge, sie sinkt meistens im Wasser nicht zu Boden, ist deshalb wohl zum Hausgebrauche, aber nicht für den Handel geeignet.

Aehnlich wie bei andern chemischen Arbeiten ein Niederschlag durch Auskochen, oder durch Niederschlagung aus einer Lösung mit einer Flüssigkeit, in der er nicht löslich ist, gereinigt wird, geschieht diefs bei der Seife mit einer Kochsalzlösung, die man durch Zusatz von Alkali alkalisch gemacht hat.

Die Seife des ersten Sudes wird entweder mit einer schwachen alkalischen Lauge wieder zu Seifenleim aufgelöst und durch Zusatz von Kochsalz wieder gefällt, und diese Operation mehrmals wiederholt, oder man erhitzt die Seife des ersten Sudes mit einer alkalischen Kochsalzlösung zum Sieden, erhält sie eine Zeitlang darin, läfst sie wieder erkalten und scheidet sie zum zweiten- und drittenmal mit neuer salzhaltiger alkalischer Lauge (ein, zwei, drei, vier Wasser sieden); die auf diese Weise durch Auskochen gereinigte Seife wird bei der letzten Behandlung gahr oder *zum Kern* gesotten. Wenn der Seifenleim durch Verseifung des Fettes mit Kali gebildet worden ist, so ist die Wirkung des zugesetzten Kochsalzes eine doppelte, es löst sich in der zähen Flüssigkeit auf und zerlegt sich mit dem Kalisalze der fetten Säuren, es entsteht Chlorkalium auf der einen Seite und Natriumoxid oder eine Natronseife auf der andern. Die gewöhnliche Hausseife (in Deutschland) ist ein Doppelsalz mit 2 Basen, nemlich Kali und Natron. Dafs in der That eine Zersetzung vor sich gegangen ist, beobachtet man augenblicklich an der beschriebenen Veränderung der Consistenz der Flüssigkeit. Da nun Chlorkalium selbst in concentrirter Auflösung die Fähigkeit nicht besitzt, um eine Trennung der gebildeten Natronseife zu bewirken, so bedarf es eines neuen Kochsalzzusatzes, um die Scheidung hervorzubringen. Bei der Anwendung der Kalilauge zur Seifenfabrikation bedarf man zum ersten Aussalzen etwas mehr als die doppelte Menge Kochsalz.

Bei Darstellungen von Kaliseifen mufs man sich zur Scheidung der Seife einer concentrirten Kalilauge bedienen. Essigsaures und weinsaures Kali können in manchen Fällen seine Stelle vertreten. Durch längeres Liegen an der Luft geht das freie Kali in kohlensaures Salz über, und läfst sich durch Auflösen der Seife in Alkohol davon trennen.

Bei der Seifenfabrikation im Grofsen ist die Verseifung des Fettes bei der ersten Behandlung mit alkalischer Lauge gewöhnlich nicht vollendet,

und die wiederholten Behandlungen mit frischer alkalischer Lauge haben neben der Reinigung den bestimmten Zweck, die Verseifung vollkommen zu machen.

Bei der Verseifung von Olivenöl und andern hängt sich der Seifenleim häufig an den Boden der Kessel und brennt an, bei diesen wird die alkalische Lauge von vornherein mit so viel Kochsalz vermischt angewendet, dafs die sich bildende Seife in einem gröfseren Zustand der Zertheilung, aber dennoch vor der völligen Auflösung zu Seifenleim geschützt erhalten wird.

Bei der Fabrikation der gewöhnlichen Hausseife wird die Seife des ersten Sudes nur ein einziges Mal wieder um- und zum Kern gesotten. Die erhaltene Kernseife wird für den Detailhandel mit schwacher salzhaltiger Lauge wieder aufquellen lassen, wodurch sie 15—20 p. c. Wasser mehr aufnimmt, als die Kernseife enthält, sie wird alsdann in die Form geschöpft und nach dem Erkalten mit dünnem Draht zerschnitten.

Die Kernseife ist gewöhnlich blau oder grünlich gefärbt; diese Farbe rührt meistens von Schwefeleisen oder -Kupfer oder Eisenoxidul- oder Kupferoxidseife her. Beim Erkalten der weichen Kernseife scheiden sich diese färbenden Materien von der Seifenmasse und vereinigen sich an gewissen Stellen mehr oder weniger, wodurch nach dem völligen Erstarren eine Art von Marmorirung entsteht, welche für die Kernseife charakteristisch ist. Gewöhnlich wird diese Marmorirung künstlich durch Zusatz von Eisenvitriol oder Einmengung von Eisenoxid in der weichen Masse hervorgebracht.

Bei der Fabrikation der weifsen oder Tafelseife wird die Kernseife mit salzhaltender alkalischer Lauge durch Erwärmen in flüssigen Zustand gebracht, und darin in dem bedeckten Kessel so lange erhalten, bis sich alle färbenden Materien zu Boden gesetzt haben, die Seife wird alsdann ausgeschöpft und erkalten lassen. Je mehr Wasser hierbei die Seife aufgenommen, d. h. je flüssiger sie geworden, desto vollkommener ist die Abscheidung der fremden Stoffe, desto weifser ist die Seife. Da nun das aufgenommene Wasser nicht wieder abgeschieden, sondern als Seife verkauft wird, so ergiebt sich hieraus von selbst, dafs sie an und für sich einen geringeren Werth in ihrer Anwendung als die Kernseife besitzt. Die weifse Seife enthält 45—60, die marmorirte Seife 25—30 p. c. Wasser.

Die Fabrikation der Schmierseifen ist die einfachste von allen. Die trocknenden Oele, die zu ihrer Darstellung dienen, werden mit verdünnter Kalilauge entweder allein, oder mit Thran, Talg und andern Fetten gemengt im Sieden erhalten, bis dafs die Verseifung vollendet, d. h. eine Masse gebildet ist, die sich in lange, völlig durchsichtige Fäden zieht. Bei ihrer Darstellung wird besondere Rücksicht auf den Concentrationsgrad der Lauge genommen; alle Schmierseifen sind nemlich in mäfsig concentrirter Kalilauge ganz unlöslich, und scheiden sich aus ihrer Auflösung durch Zusatz von starken Laugen ab. Der Seifenleim wird demnach bei überschüssiger starker Lauge nicht klar, sondern bleibt milchähnlich, durch Zusatz von Wasser wird alsdann die heifse Flüssigkeit dick, breioder gallertartig. Beim Mangel an Alkali entsteht saures ölsaures Kali, was sich in dicken Massen an den Boden des Kessels anhängt; Zusatz von alkalischer Lauge verwandelt das saure Salz in neutrales. Eine Abscheidung des Glyceryloxids von der Seife findet nicht statt, durch Zusatz von starken alkalischen Laugen läfst sie sich übrigens bewirken.

Die im Handel vorkommenden Schmierseifen besitzen eine dicke zähe Beschaffenheit und eine grüne oder grünbraune Farbe; sie sind in dünnen Lagen durchsichtig, glänzend, weich, nicht fettig im Anfühlen, von eigenthümlichem Geruch und stark alkalischer Reaction. An manchen Orten setzt man den Oelen bei ihrer Verwandlung in Schmierseife Talg zu, in welchem Fall sie von eingemengtem kristallinischem talgsaurem Kali eine mehr körnige Beschaffenheit erhält. *Chevreul* und *Thenard* fanden in Schmierseifen, die im Handel vorkamen (*verte*), 39,2—44 Th. Oel- und

Margarinsäure, 8,8—9,5 Kali und 46,5—52 Th. Wasser. Stets enthält sie Glyceryloxidhydrat, und die aus Thran bereitete delphinsaures Kali, wovon sie ihren Geruch erhält.

Wird die Auflösung einer Seife mit alkalischer Basis mit einem Erd- oder Metallsalze vermischt, so entstehen dicke weifse oder gefärbte Niederschläge, in denen das Alkali ersetzt ist durch Erden oder Metalloxide.

Mit Kalk-, Baryt- und andern Salzen entstehen auf diese Weise in Wasser unlösliche *Kalk-*, *Baryt-* etc. Seifen. Von dem Gehalt an Kalk, Bittererde in den sogenannten harten Wassern, und der Bildung unlöslicher Kalk- oder Bittererde-Seife rührt das rahmartige Gerinnen des gewöhnlichen Seifenwassers her, wenn es mit diesen Wassern vermischt wird.

Ist der Kalk als kohlensaurer Kalk in den Wassern gelöst, so ist der Zusatz von etwas kaustischem Kali oder auch Kalkmilch nöthig, um dem Wasser diese Eigenschaft zu nehmen; enthält das Wasser Gyps oder Bittererdesalze, so dient ein Zusatz von kohlensaurem Alkali (Aschenlauge, Sodalauge), um die gelösten Erden abzuscheiden.

In concentrirter Kochsalzlösung ist, wie oben angeführt, die Natronseife nicht löslich, daher ein Gerinnen in der Seifenauflösung dadurch bewirkt wird. Kaliseifen lösen sich in der Kälte in schwacher Kochsalzlauge ohne Zersetzung, bei Anwendung von Wärme und concentrirter Lösung tritt hingegen eine wechselseitige Zersetzung, Bildung von Natronseife und Chlorkalium, und demzufolge Gerinnung ein.

Die *Kalk-*, *Baryt-* und *Strontianseifen* stellen weifse, schwierig schmelzbare, in Wasser und Weingeist unlösliche pulverige oder feste Massen dar. Die Bittererdeseife (aus Bittersalz und gemeiner Seife) ist weifs, fettig im Anfühlen, schmelzbar in gelinder Wärme, nach dem Erkalten durchsichtig und spröde, sie löst sich in fetten Oelen und Alkohol. Die *Thonerdeseife* ist im trocknen Zustande weifs, biegsam und zähe, schmelzbar in der Wärme, in Wasser, Oelen und Alkohol unlöslich.

Manganseife kann durch Zersetzung eines Manganoxidulsalzes vermittelst einer Seifenlösung, oder durch directes Erhitzen von Talg oder Olivenöl mit Braunstein erhalten werden; bei Anwendung des letzteren entwickelt sich durch Zersetzung des Glyceryloxids reichlich Kohlensäure.

Eisenseife, *Kupferseife*, durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxidul oder Kupferoxid mittelst Seifenlösung dargestellt, sind beide unlöslich in Wasser, die erstere von bräunlicher, die andere von grüner Farbe; beide sind in Terpentinöl, Aether und fetten Oelen löslich.

Bleiseife, durch Fällung eines Bleisalzes durch gemeine Seife dargestellt, ist weifs, weich, biegsam, in der Wärme klebend, beim Erhitzen schmelzend, nach dem Erkalten durchscheinend (Bleipflaster, siehe Olivenöl).

Quecksilbersalze und *Silbersalze* geben mit gemeiner Seifenlösung weifse Niederschläge.

In der Natur vorkommende trocknende und nicht trocknende Fette.

Trocknende Oele.

Die trocknenden Oele werden aus ölreichen Saamen durch mechanischen Druck mit oder ohne Anwendung der Wärme erhalten. Das Oel aus frischem Saamen ist schleimig, unklar und trübe. Gewöhnlich wird zum Oelschlagen 2—6 Monate alter Saamen genommen. Die trocknenden Oele enthalten meistens geringe Mengen kristallisirender fester Fette; sie sind stets mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt und besitzen einen schwachen für jedes Oel eigenthümlichen Geruch. Sie sind im Anfühlen minder fett, als die nicht trocknenden Oele.

Die Fähigkeit dieser Oele, an der Luft zu harz- oder firnifsartigen

nicht fetten Körpern überzugehen, ist höchst verschieden. *Leinöl* und *Nufsöl* besitzen diese Fähigkeit im ausgezeichnetsten Grade; diese Oele dienen zu Oelanstrichen, zu Oel- und Lack-Firnissen, zur Bereitung der Druckerschwärze. Die andern dienen als Speiseöl, oder als Beleuchtungsmittel. Mit Lein-, Nufs- oder Hanföl getränkte poröse brennbare Stoffe, Papier, Hobelspäne, Zeuge, Abfälle von vegetabilischen Stoffen, in denen das sich oxidirende Oel dem Sauerstoff eine grofse Oberfläche darbietet, bewirkt dessen Absorbtion eine so grofse Temperaturerhöhung, dafs sich diese Massen häufig von selbst entzünden. Das Mohnöl wird in der Oelmalerei zu sehr hellen Farben, weifs und anderen angewendet, indem es diesen Farben ihren Glanz nicht nimmt; es wird zu diesem Behufe durch Aussetzen an die Sonne in flachen offenen Gefäfsen, welche halb mit Salzwasser, halb mit Oel angefüllt sind, gebleicht. Das Leinöl reinigt man, wiewohl unvollkommen, für seine Anwendung zu ähnlichen Zwecken durch starke Bewegung und Kochenlassen mit Salzwasser.

Die Fähigkeit der Oele, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und zu glänzenden festen Ueberzügen auszutrocknen, wird wesentlich durch ihre Reinheit bedingt: in dem Zustande, in welchem sie im Handel vorkommen, enthalten sie fremde Materien aufgelöst, die man gewöhnlich mit Schleim, vegetabilischem Eiweifs etc. bezeichnet, welche, indem sie die Theilchen des Oels vor der Berührung mit Sauerstoff schützen, seine Oxidation verhindern oder verlangsamen. Nach und nach erleiden diese Stoffe aber selbst eine Zerstörung durch die Einwirkung des Sauerstoffs, und von dem Augenblick an, wo sie vollendet ist, geht die Oxidation des Oels mit grofser Schnelligkeit von statten. Die Beobachtung *Saussure's*, dafs Nufsöl während dem Zeitraum von 8 Monaten nur 3mal sein eignes Volumen Sauerstoff, in den darauf folgenden 10 Tagen aber das sechzigfache Volumen davon aufnehme, findet in dieser Beschaffenheit ihre Erklärung. Die Verwandlung des langsam trocknenden Oels in schnell trocknenden Firnifs beruht nicht, wie man bis jetzt glaubte, auf einer Oxidation durch den Sauerstoff des Bleioxids, oder auf einer Verseifung des Oels, sondern lediglich auf einer Reinigung von den beigemischten Materien. Beim anhaltenden schwachen Sieden werden diese Materien zerstört. Gewöhnlich wird dem Oel $^1/_{16}$ — $^1/_{20}$ Bleioxid zugesetzt, was sich darin vollkommen löst und nach dem Verharzen des Oels an der Luft einen festeren Ueberzug bildet. Ist die Menge des zugesetzten Bleioxids zu grofs, so tritt Verseifung ein; das Glyceryloxid wird in der hohen Temperatur zerstört, und durch Bleioxid ersetzt; es entsteht eine mehr oder weniger dickflüssige Masse, die an der Luft nicht oder erst nach sehr langer Zeit fest wird. Sie enthält in diesem Zustande ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxid.

Zusatz von Wasser zu dem Gemenge von Oel mit Bleioxid beschleunigt und befördert die Reinigung desselben, d. h. die Firnifsbildung; dauert die Berührung des Bleioxids und des Wassers mit dem Oel über einen gewissen Zeitpunkt hinaus, so tritt wieder Verseifung ein; das Wasser enthält alsdann Glyceryloxidhydrat. Der bei Anwendung von Wärme bereitete Firnifs besitzt stets eine dunkle Farbe und kann zu hellen Malereien nicht angewendet werden. Am schnellsten und reinsten erhält man einen vortrefflichen Firnifs, wenn man 1 ℔ Leinöl mit 1 Loth feingeriebener Bleiglätte mengt, alsdann $^1/_{16}$ seines Volumens Bleiessig (basisch essigsaures Bleioxid, s. S. 160) zusetzt, und das Ganze durch Umschütteln aufs sorgfältigste mengt. Wird das Umschütteln drei- bis viermal von Zeit zu Zeit wiederholt, und läfst man alsdann durch ruhiges Stehen die Mischung klar werden, so hat man einen Firnifs von weingelber Farbe und auf dem Boden des Gefäfses eine wässerige Auflösung von Bleizucker, in welcher ein weifser Schlamm in Menge suspendirt ist, der Bleioxid und die aus dem Oel geschiedenen fremden Substanzen enthält. Gewöhnlich ist der Firnifs ebenfalls weifslich getrübt, er wird in diesem Fall durch Filtriren durch Baumwolle vollkommen klar und durchsichtig, er enthält 3 — 5 p. c. Bleioxid in Auflösung, und trocknet an einem warmen Orte in

24 Stunden vollkommen aus. Die wässerige Auflösung von Bleizucker wird durch Filtriren von den beigemengten festen Theilen getrennt; sie kann durch Digestion mit Bleiglätte wieder in Bleiessig verwandelt und in dieser Form zu dem nemlichen Zwecke wieder angewendet werden. Durch Schütteln des bleihaltigen Firnisses mit etwas verdünnter Schwefelsäure kann man alles Bleioxid aufs vollständigste entfernen und ihn bleifrei erhalten.

Der Druckerfirnifs wird aus Lein- oder Nufsöl bereitet, die man bis zur Zerstörung des Glyceryloxids einer hohen Temperatur aussetzt, wobei die fetten Säuren, die diese Oele enthalten, ebenfalls eine Veränderung erfahren. Man erhitzt diese Oele über freiem Feuer in Gefäfsen von Kupfer, die zur Hälfte oder $^2/_3$ damit angefüllt sind; im Anfang entwickeln sich Wasserdämpfe, bei höherer Temperatur nimmt das Oel eine dunkle Farbe an, es entbindet sich brennbares Gas neben Kohlensäure, bei diesem Zeitpunkt läfst sich das Gas entzünden, allein es brennt nicht fort. Bei stärkerer anhaltender Hitze geräth das Oel in Bewegung, es schäumt auf, es entwickeln sich neben permanenten brennbaren Gasen verdichtbare brennbare Flüssigkeiten in Gestalt eines grauen Rauches, der sich anzünden läfst und mit hellleuchtender Flamme fortbrennt. Wenn eine Probe des Oels auf einem kalten Teller eine dicke Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in lange Fäden auszieht, so ist der Firnifs zu seiner Anwendung tauglich. In diesem Zustande trocknet der Firnifs mit Druckerschwärze gemengt leicht und schnell an der Luft. Ist derselbe nicht lange genug gekocht, so läuft die damit gedruckte Schrift aus, in das Papier ziehen sich Oeltheile, die Schrift erscheint mit einem gelben Rande umgeben und färbt ab. Der Firnifs der Kupferdrucker besitzt eine noch stärkere Consistenz; seine Darstellung geschieht wie die des vorhergehenden, nur dafs man die sich entwickelnden Dämpfe anzündet und bis zur verlangten Consistenz des Rückstandes fortbrennen läfst.

Leinöl (*Ol. Lini*). — Wird durch Auspressen des erwärmten Saamens von *Linum usitatissimum* erhalten; 100 Theile trockner Saamen liefern 20—22 Theile Oel. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, eine gelbbräunliche Farbe, und erstarrt erst bei höheren Kältegraden (—16 bis 20°) zu einer gelben talgartigen Masse, sein specifisches Gewicht bei 12° ist 0,9395, es löst sich in 40 Theilen kaltem, in 5 Theilen siedendem Alkohol, und in 1,6 Theilen Aether. Das bis zur Schmelzhitze des Blei's erhitzte und wieder erkaltete Oel verdickt sich beim langen Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, welche in Alkohol sich leichter als das ungekochte Oel löst und in der Luft lange schmierig bleibt. Bei sehr langem Sieden für sich hinterläfst es einen schwarzen elastischen dem Kautschuk ähnlichen Rückstand, der in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich ist. Es wird durch Alkalien schwierig verseift und giebt damit stets schmierige gallertartige Seife.

Nach *Saussure* enthalten 100 Theile Leinöl 76,01 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff und 12,64 Sauerstoff.

Nufsöl (*Ol. nuc. Juglandium*). Aus den Kernen von *Juglans regia*. Das in der Kälte geschlagene ist wenig gefärbt, von mildem angenehmem Geschmack; es dient als Speiseöl. Das im Handel vorkommende ist gelb, von schwachem ranzigem Geruch und Geschmack; wird bei —27° fest. Verhält sich im Uebrigen wie Leinöl. Nach *Saussure* enthalten 100 Th. Nufsöl 79,77 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff, 9,12 Sauerstoff.

Hanföl. Wird vorzüglich in Rufsland aus Hanfsaamen (*Cannabis sativa*) dargestellt. Es ist gelb, von scharfem Geruch und mil-

dem Geschmack, löst sich in 30 Theilen kaltem und in siedendem Alkohol in jeder Menge, es wird bei —27° fest. Dient als Speise- und Brennöl.

Mohnöl. — Aus *Papaver somniferum.* Das mildeste unter den trocknenden Oelen; dient als Speiseöl. Aus 100 Gewichtstheilen trocknem Saamen erhält man ohne Anwendung der Wärme 30 — 35 Th. sehr wenig gefärbtes geruchloses Oel, in der Wärme geschlagen nahe an 50 p. c. gelblich gefärbtes Oel; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, und ist in 25 Theilen kaltem und 6 Theilen siedendem Alkohol löslich. Mohnöl mit Bleichkalk (8 Theile mit 1 Theil) zusammengerieben, bildet eine dicke seifenartige Mischung, welche durch Ruhe sich nicht klärt. Mohnöl mit einer Lösung von Bleichkalk mit Wasser gut zusammengeschüttelt, verliert seine Flüssigkeit und wird zähe und klebrig. (Unterschied von Olivenöl.)

Crotonöl (*Ol Crotonis*) von *Croton tiglium.* Ein gelbes oder bräunliches, weniger dickflüssiges, dem Jalappenharz ähnlich riechendes Oel, von anfangs schwach ranzigem, hintennach im Schlunde stark und anhaltend brennendem scharfem Geschmack, von heftig purgirender Wirkung, löst sich in Alkohol und enthält einen flüchtigen Stoff, dem die purgirende Wirkung angehört. Bei der Darstellung dieses Oels werden die Saamen ungeschält auf einer Mühle verkleinert und in Säcken von starkem Zeuge zwischen erwärmten Eisenplatten gepreſst, das erhaltene Oel läſst man durch Ruhe klären und filtrirt es zuletzt vom Bodensatze ab. Durch Befeuchtung und Erwärmung des Rückstandes auf 50—60° mit Alkohol und neues Pressen erhält man eine neue Quantität Oel in Alkohol gelöst, von dem man den Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dieser Methode erhielt *Soubeiran* von 1000 Saamen 146 Theile durch Pressen für sich und 124 Theile aus dem Marke durch Alkohol.

Pinhoenöl oder *Brechöl*, von *Jatropha multifida* — und *Jatrophaöl* (*Ol. Cicinum* seu *Fici infernalis*) von *Jatropha Curcas*, — sind dem Crotonöl ähnliche, fette, sehr scharfe Oele, die ebenso angewendet werden.

Springkörneröl (*Ol. Euphorbiae Lathyris*). Dem Crotonöl ähnlich, doch dünnflüssiger, blafsgelb gefärbt. Ist minder scharf als die vorigen. Wird ebenfalls als Purgirmittel angewendet. Bewirkt in einer Dosis von 4—8 Tropfen Purgiren.

Kürbiskernöl (*Ol. Cucurbitae*), von *Cucurbita Pepo* u. s. w. Ein blafsgelbes, auch braunrothes, ziemlich dickflüssiges, geruchloses mildes Oel, von 0,923 spec. Gewicht. — Wird noch in Apotheken verlangt.

Fischthran (*Adeps Ceti, huile de poisson, fish oil, blubber*), aus dem Wallfischgeschlechte, den Robben und auch den Heringen. Alles aus Fischen und Cetaceen erhaltene Fett besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der von delphinsaurem Glyceryloxid herrührt. Mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz geschüttelt und durch Ruhe wieder geklärt, durch Filtriren über Kohlenpulver, Behandlung mit Kalkmilch oder schwacher Kalilauge vermindert sich der üble Geruch des Thrans. Nach *Davidson* wird derselbe durch Behandlung mit einer Abkochung von Eichenrinde, sodann durch sorgfältige Mengung des Thrans mit einer Auflösung von Bleichkalk und nachherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt. Auf 100 Theile Thran werden 4 Theile Bleich-

kalk in 12 Theilen Wasser gelöst genommen, der Gerbestoff veranlafst die Ausscheidung der aufgelösten gallertartigen Stoffe, aus der Mischung des Thrans mit der Bleichkalklösung scheidet sich in der Ruhe, indem sich der Thran klärt, eine dicke weifse Masse ab, die Schwefelsäure fällt aus dem erwärmten Thran den aufgelösten Kalk.

Alle Fischthransorten verdanken ihren eigenthümlichen Geruch einer Verbindung des Glyceryloxids mit Phocensäure von ölartiger Beschaffenheit, deren Trennung vom ölsauren Glyceryloxid bis jetzt nicht gelungen ist; behandelt man den Fischthran mit Alkohol von 75°, so löst sich vorzugsweise das Gemenge von öl- und phocensaurem Glyceryloxid auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (*Chevreul*).

Neben Oelsäure und Phocensäure enthalten die Fischthransorten noch eine kristallisirbare Säure, welche nicht näher untersucht ist. Der Thran von *Delphinus globiceps* enthält aufgelösten Wallrath, der sich bei —3° kristallinisch abscheidet. (*Chevreul*)

Unter den Thransorten unterscheidet man *Wallfischthran* (*huile de baleine, whale oil*), *Seekalbthran* (*seal oil*), *Seehundsthran* (*dogfish oil*), *Stockfischthran* (*god oil*). — Der *Stockfischthran* wird aus der Leber des *Stockfisches, Leng* und *Dorsch* (*Gadus Morrhua, Molva* und *Callarias*) erhalten und dient als Arzneimittel. Man hat 1) *weifsen* oder *blanken Berger Leberthran*, von hell goldgelber Farbe, mildem Thrangeruch, und mildem, fettigem, thranartigem Geschmack, specifisches Gewicht 0,920; er wird aus der frischen Leber durch freiwilliges Ausfliefsen an der Sonne erhalten; 2) *braunen Leberthran*, von dunkelbrauner Farbe (gegen das Licht gehalten blaugrün), widerlich scharfem Thrangeschmack und Geruch, ist meistens trübe, von 0,921 specifischem Gewicht. Der Letztere wird durch Fäulnifs aus der Leber erhalten und beide Fettarten trocknen langsam an der Luft aus. Die ächten Sorten enthalten Iod und sind vor ihrer Anwendung auf Iodgehalt zu prüfen. Durch Verseifung von 2—3 Unzen mit Kali, vorsichtige Neutralisation mit reiner verdünnter Schwefelsäure, Abscheidung der fetten Säuren von der Auflösung des schwefelsauren Kali's und Abdampfen erhält man Kristalle von schwefelsaurem Kali, und eine Mutterlauge, welche, mit Stärkekleister gemengt, beim Zusatz von Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure etc. sich blau färbt.

Aalquappenfett (*Oleum seu liquor Mustelae fluviatilis hepaticus*). Aus der Leber von *Gadus Lota* durch Ausschmelzen an der Sonne. Ein gelbliches Oel von schwachem Thrangeruch. Wird gegen Flecken der Hornhaut gerühmt.

Aeschenfett (*Axungia seu oleum Asciae*) von *Salmo Thymallus*. Ein bräunlich gelbes mildes Oel von schwachem Fischgeruch. Kommt im Handel für Thran vor.

Toulourou-Oel (von *Pagurus Latro*), braungelb, von ranziger Beschaffenheit, wird von den Negern am Senegal gegen Rheumatismus gebraucht.

Fette, nicht trocknende Oele.

Die in der Natur vorkommenden fetten Oele haben theils zu Speisen, theils als Beleuchtungsmittel einen vorzüglichen Werth, sie unterscheiden sich von den trocknenden Oelen hauptsächlich durch ihr Verhalten an der Luft, durch die sie nach und nach weiter verändert werden, ohne aber zu eiweifsartigen glänzenden Ueberzügen auszutrocknev, sie verdicken sich, bleiben aber stets schmierig, seifenartig.

Mit salpetriger Säure in Berührung verdickt sich diese Klasse von Oelen und nimmt zum Theil eine feste, wachs- oder talgartige Beschaffenheit an, diese Beschaffenheit nimmt in einem sehr bemerklichen Grade ab, wenn sie mit manchen trocknenden Oelen verfälscht sind. Je nach dem Verfahren der Gewinnung dieser Oele sind sie mehr oder weniger rein oder gefärbt, von mildem oder ranzigem Geschmacke. Die warm geschlagenen Oele sind schleimig, trübe, sie nehmen an der Luft besonders leicht eine saure Reaction und unangenehmen Geruch und Geschmack an. Man benutzt sehr verschiedene Wege, um diese Oele zu reinigen. Das Oel der Brassica-Arten z. B., was theils als Speiseöl, vorzüglich aber als Brennöl benutzt wird, wenn es ungereinigt in Lampen verbrannt wird, setzt in dem Dochte eine harte, wenig poröse Kohle ab, welche die Poren desselben verstopft, und das Aufsaugen des Oels in die Flamme hindert, eine Folge davon ist eine unvollkommene Verbrennung und Rufsbildung. Diese Oelsorten werden von den Materien, welche diese Erscheinungen bedingen, nach einem wenig kostspieligen Verfahren gereinigt, was von *Gower* 1790 zuerst angewendet und von *Thenard* beschrieben und verbessert worden ist. Es besteht darin, dafs man die Oele mit 1 — 2 p. c. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen mengt, wodurch sich das Oel sogleich grün, grünbraun, nach einiger Zeit schwarz färbt; wird es in diesem Zustande eine Zeitlang in anhaltender Bewegung erhalten, so scheiden sich schwarze oder braunschwarze Flocken ab, die sich in der Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur leicht vereinigen und auf dem Boden sammeln. Mit der Entfernung der anhängenden Schwefelsäure ist die Reinigung des Oels vollendet. Diefs geschieht entweder vermittelst Durcheinanderschütteln und Waschen mit ¼ von dem Volumen des Oels warmen Wassers, einer dünnen Kalkmilch, oder man läfst aus einem Dampfkessel Wasserdämpfe durch das Oel streichen. Nachdem sich das Wasser und die durch die Schwefelsäure abgeschiedenen färbenden Stoffe in der Ruhe von dem Oel geschieden haben, wird es durch poröse Materien, Baumwolle, Moos, grobes Holzkohlenpulver, filtrirt und klar erhalten. *Dubrunfaut* klärt das mit Schwefelsäure gereinigte und von dem Wasser getrennte Oel, indem er es mit ⅕ seines Gewichts gepulverten Oelkuchen sorgfältig mischt und klar absetzen läfst; das geklärte Oel wird abgezogen und der Rückstand benutzt zur Klärung von frischem Oel.

Mit dieser Reinigung verliert das rohe Oel zum grofsen Theile seine Farbe und wird dünnflüssiger, sein specifisches Gewicht nimmt ab; ohne dafs hierdurch seine Verbrennlichkeit bemerkbar erhöht ist, brennt es mit einer weifsern und leuchtenderen Flamme. Nach *Schübler's* Versuchen besitzt ein rohes Repsöl ein specifisches Gewicht von 0,9182, nach der Reinigung von 0,9121. Die Ausflufszeiten (Verhältnifs der Flüssigkeit) des gereinigten zu dem ungereinigten Oel verhielten sich wie 55,5 : 57,8. Von ungereinigtem Oel verbrannten in der Stunde 40, vom gereinigten 43,8 Gewichtstheile.

Die Reinigung dieser Oele durch concentrirte Schwefelsäure beruht theils auf einer Entfernung von Schleim und andern Materien, welche durch die Schwefelsäure ihre Löslichkeit verlieren und eine Art Verkohlung erfahren, theils und hauptsächlich aber auf der Entziehung von Glyceryloxid und der theilweisen Ueberführung der Glyceryloxidverbindung in die Hydrate der in dem Oel enthaltenen fetten Säuren; bei Anwendung von gröfserer Menge Säure geht übrigens eine Veränderung der fetten Säuren vor sich, das Oel wird zu dünnflüssig, nimmt an Verbrennlichkeit zu, ohne dafs das Leuchtvermögen in demselben Verhältnifs steigt.

Zur Reinigung des Olivenöls dienen verschiedene Mittel. Zum Gebrauch als Schmiermittel für Uhren und Instrumente erhält man es sehr klar und farblos, wenn es in einem Gefäfse von Blei der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird; man bemerkt nach einigen Tagen einen weifsen Absatz, der sich vermehrt, so lange das Oel noch gefärbt ist. Gewöhnlich wird das Oel dem Sonnenlichte ausgesetzt, während man eine Bleiplatte hineinlegt. Das auf diese Weise gebleichte Oel ist bleihaltig.

Ranziges Olivenöl von saurer Reaction und unangenehmem Geruch erhält seinen milden Geschmack und die Eigenschaften wieder, die es im frischen Zustande besitzt, durch Behandlung mit feingepulvertem kristallisirtem kohlensauren Natron und nachheriges Auswaschen mit heifsem Wasser. Das beste Mittel ist eine Filtration durch ausgewaschene grobgepulverte thierische Kohle.

Olivenöl. Aus den Früchten der *Olea europaea.* — Das im Handel vorkommende Olivenöl ist von verschiedener Beschaffenheit, das aus vollkommen ausgekeimten reifen und gesunden Oliven kalt gepreifste Oel wird für das beste gehalten, es kommt in sehr dünngeblasenen Glasflaschen aus Florenz und dem südlichen Frankreich. Das Oel aus reifen Oliven ist grünlichgelb, das mit Anwendung von Wärme gelblich oder schwach strohgelb. Durch Auskochen der rückständigen Kuchen mit Wasser, oder durch Pressen nach vorausgegangener Fäulnifs werden die schlechteren Sorten gewonnen, sie dienen vorzüglich zur Darstellung der Oelseife. Der mehr oder weniger reine und aromatische Geschmack bedingen den Preis des Speiseöls. Das Olivenöl erstarrt bei einigen Graden über 0° zu einer weichen butterartigen Masse, in welcher man sternförmige Kristsllisationen bemerkt; das warm gepreifste ist reicher an diesem Stearin, es enthält etwa 20—28 p. c. Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste Fett schmilzt bei 20° und ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine Verbindung von Olein und Margarin.

Das Olivenöl wird häufig mit wohlfeileren Oelen, namentlich mit Mohnöl verfälscht; die Verwandlung des Olivenöls in Elaidin, d. h. sein Festwerden durch Berührung mit salpetriger Säure, wird als Mittel benutzt, um den Zusatz von fremden Oelen zu erkennen. Bei $\frac{1}{10}$ Mohnöl wird z. B. das Olivenöl nicht fest und hart, sondern bleibt schmierig und breiartig. Auf diese Probe, welche nicht bei allen Sorten Olivenöl constante Resultate liefert, hat überdies die Temperatur und die Quantität der Säure, welche angewendet wird, einen grofsen Einflufs, so dafs derselben Zuverlässigkeit mangelt.

Zum Behufe seiner Anwendung als Schmiermittel läfst sich das Olivenöl durch Schütteln mit etwas Bleiessig, Behandlung des geklärten Oels mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Entfernung aller Säure durch Auswaschen mit siedendem Wasser und Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium reinigen.

Dem Olivenöl, welches zur Seifenbereitung dient, wird gewöhnlich $\frac{1}{5}$ Rüböl, Colzaöl zugesetzt, und zwar geschieht diefs, um die Seife weicher zu machen; für sich würde das Oel eine körnig kristallinische Seife geben, deren Beschaffenheit sich für ihre Anwendung zum gewöhnlichen Gebrauch minder gut eignet. Nach *Thenard* enthält die Marseiller Tafelseife, sogenannte Venetianische Seife, 4,6 Theile Natron, 50,2 Th. fette Säuren und 45,2 Th. Wasser. Die marmorirte oder Kernseife enthält 6 Theile Natron, 64 Th. fette Säuren und 30 Th. Wasser.

Medicinische Seife (Sapo medicatus).

Synon.: Im weniger reinen Zustande: venetische, spanische, alikantische Seife (Sapo venetus, hispanicus, alicanticus). — Ist margarin- und ölsaures Natron, gemengt mit freiem Natron und Glyceryloxidhydrat.

§. 191. Die reine medicinische Seife erhält man, wenn ein Theil reine Aetznatronlauge, deren specifisches Gewicht sich zum Wasser = 4 : 3 verhält, mit 2 Theilen reinem Olivenöl (Provenceröl), oder nach mehreren Pharmacopöen

Mandelöl, in einem porcellanenen oder steinernen Geschirr einige Stunden anhaltend gerieben, dann, unter öfterm Rühren, einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, bis die Masse dick, salbenartig ist, wo sie in Papierkapseln ausgegossen und in gelinder Wärme getrocknet wird. Kürzer und wohl auch besser verfährt man, das Gemenge *über dem Wasserbad* unter fleifsigem Rühren so lange zu erhitzen, bis eine harte Seife daraus geworden ist. Scheidet sich noch etwas Oel aus, so setzt man etwas Natronlauge zu. Die Verbindung erfolgt in einigen Stunden. Bei zu langsamer Einwirkung der Stoffe zieht das Natron zum Theil wieder Kohlensäure an, es wird nicht alles Oel gebunden und rancid, die Seife ist schmierig und von widerlichem Geruch. — Auch kann man nach *Bucholz* zuerst aus Oliven- oder Mandel-Oel und Aetzkalilauge durch Kochen Kaliseife bereiten, diese mit Kochsalz zerlegen, und die entstandene Natronseife auswaschen und trocknen.

§. 192. Die *Eigenschaften* der medicinischen Seife sind: Es ist eine weifse, feste, im frischen Zustande knetbare Masse, die aber in warmer Luft nach und nach zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, so dafs sie sich pulvern läfst. Hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen unangenehmen, etwas scharfen Geschmack. — *Bestandtheile:* Oel- und margarinsaures Natron und Wasser, ungefähr 6 — 10 Theile Natron, 50 — 70 Theile Oel- und Margarinsäure und 20 — 30 Theile Wasser. — Gegen Lösungsmittel verhält sie sich der Kaliseife gleich, doch erfordert sie etwas mehr Wasser zur Lösung.

Die *Spiefsglanzseife* (*Sapo stibiatus* vel *antimoniatus*) ist ein Gemenge von medicinischer Seife und einer Lösung des Goldschwefels in Aetzkali, oder Natron. — Man bereitet sie, indem ein Theil orangefarbener Spiefsglanzschwefel in eben so viel oder überhaupt genau so viel, als nöthig ist, Aetzkalilauge durch Kochen gelöst und der verdünnten Lösung 6 Theile medicinische Seife zugesetzt wird. Das Ganze wird zur Pillenmasseconsistenz bei gelinder Wärme verdampft. Wird die Masse gegen Ende wieder roth, so setzt man in kleinen Mengen so lange Aetzkalilauge zu, bis sie weifsgrau ist, und verwahrt die fertige Seife in wohlverschlossenen Gefäfsen. (Andere Bereitungsarten.) Oder man löst 1 Theil Schwefelantimonnatrium in 5 Theilen Wasser, setzt 1½ Theile medicinische Seife zu, mengt alles innig und verdampft zur Trockne. — Es ist eine weifsgraue Masse von Pillenmasseconsistenz, schmeckt seifenartig, schwefelicht und scharf alkalisch. An der Luft wird sie bald roth, wobei sich Spiefsglanzschwefel ausscheidet. — In Wasser ist die frische Spiefsglanzseife vollkommen löslich. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich. Die Lösung derselben in Kalitinktur und Wasser ist die *flüssige Spiefsglanzseife* (*Liquor Saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum, Tinct. Antimonii Jacobi*). — Die Spiefsglanzseife wird in Pillenform gegeben oder in Weingeist gelöst. Sie wird fast durch jede Säure und die meisten Salze zerlegt.

Bleipflaster (*Emplastra Plumbi*), durch Kochen eines Bleioxids mit Wasser und Oel bereitet, giebt es zweierlei:

a) *Silberglätt-Pflaster* (*Emplastrum Lithargyri*).

Synonyme: Einfaches Diachylon-Pflaster (Emplastrum diachylon simplex). — Gemenge von basisch margarin- und ölsaurem Bleioxid.

Die Bleipflaster sind schon den Alten bekannt gewesen. Ihre Bereitungsart war aber oft durch unnöthige Zusätze u. s. w. sehr langwierig. Den Vorgang beim Kochen der Fette mit Bleioxid und Wasser kennt man aber erst seit *Chevreul's* Entdeckung der Talg-, Margarin- und Oelsäure genau.

§. 193. Das Silberglättpflaster wird durch Kochen von 5 Theilen feingepulverter Glätte mit 9 Theilen Olivenöl bei Zusatz von Wasser, bis Pflasterconsistenz erfolgt, bereitet. Am besten erhitzt man das Oel bis auf 180 — 190° für sich und trägt nach und nach die zu einem etwas consistenten Brei mit heifsem Wasser angerührte Bleiglätte ein, so dafs der Zusatz der zweiten Portion erst dann erfolgt, wenn das Wasser der ersten verdampft und verraucht ist. Es ist nothwendig, die Mischung durch Umrühren in steter Bewegung und das Oel stets auf gleichem Temperaturgrade zu erhalten, in diesem Fall ist das Pflaster mit dem letzten Zusatz von Bleioxid vollendet. **Es wird malaxirt und ausgerollt.**

§. 194. Das Silberglättpflaster ist weifsgrau (zu dunkles Pflaster wird durch starkes Kochen viel heller), es mufs in heifsem Zustande in einer zähen Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel abfliefsen; es schmilzt in höherer Temperatur zu einer ölartigen undurchsichtigen Masse.

Bei der Behandlung von Olivenöl mit Bleioxid bei Gegenwart von Wasser wird das Glyceryloxid in dem Oel ersetzt durch die doppelte Menge Bleioxid, es entsteht basisch margarin- und ölsaures Bleioxid und auf der andern Seite Glyceryloxidhydrat, was sich in dem überschüssigen Wasser auflöst und durch Malaxiren entfernt wird. In Frankreich werden anstatt reinem Olivenöl gleiche Theile Olivenöl, Schweineschmalz und Bleioxid genommen. Dieses Pflaster enthält aufser den angegebenen Bestandtheilen noch basisch talgsaures Bleioxid.

Man hat in Deutschland und Frankreich versucht, das Bleiglättpflaster auf nassem Wege, nemlich durch Fällung einer Olivenölseife mit neutralem oder basischem essigsaurem Bleioxid, darzustellen. Wenn diese Fällung warm und mit einem Ueberschufs des Bleisalzes geschieht, so erhält man eine weifse Masse, welche leicht malaxirbar ist, aber sich von dem obenbeschriebenen durch einen geringeren Gehalt an Bleioxid und durch die Fähigkeit unterscheidet, in der Hitze zu einer durchsichtigen Masse zu schmelzen. Dieses Pflaster nimmt aufserdem mit dem Alter eine immer festere Beschaffenheit an, es wird sehr hart, spröde und brüchig. In allen Fällen ist dieses Pflaster in seiner Zusammensetzung dem deutschen ähnlich, aber insofern verschieden von dem des französischen Codex, als in demselben talgsaures Bleioxid fehlt. Die Abweichung in den Eigenschaften des auf trocknem Wege und durch Niederschlagung erhaltenen Pflasters hat zu einer nähern Untersuchung des ersteren geführt, aus der sich ein Gehalt von freiem flüssigem Fett (Olein) herausgestellt hat. Für das pharmaceutische Präparat ist mithin die ursprüngliche Vorschrift jeder andern vorzuziehen, um so mehr, da sie an Einfachheit alle andern übertrifft. Versuche, durch Einleiten von Wasserdämpfen in das heifserhaltene Gemenge von Bleioxid und Oel das Pflaster zu bereiten, haben günstige Resultate, nemlich ein schönes Pflaster gegeben; allein da dieser Weg nicht bequemer ist, als der frühere, und besondere Apparate erfordert, so wird er nur an wenigen Orten befolgt.

Die Reinheit und der Zustand des Bleioxids hat auf die Beschaffenheit des Pflasters einigen Einflufs. Wählt man zu seiner Darstellung reines Bleioxid (Massicot), so bleibt kein Theil des Oels unverseift und man er-

hält eine dem auf nassem Wege bereiteten Pflaster gleiche Verbindung. Die gewöhnliche Bleiglätte in dem verglasten Zustand, in dem sie im Handel vorkommt, eignet sich am besten, nur verliert das daraus bereitete Pflaster viel von seinem Zusammenhang, wenn sie sehr eisen- oder kupferhaltig ist. Bei Anwendung von Mennige mufs das Oel anfänglich ohne Wasser sehr stark erhitzt und die Mennige trocken hinzugebracht werden; in diesem Fall wird durch den überschüssigen Sauerstoff dieses Oxids das Glyceryloxid zerstört und die Verbindung der fetten Säuren mit dem Bleioxid alsdann vermittelt.

Die rohe Oelsäure, welche als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinkerzen abfällt, giebt mit ihrem halben Gewicht Bleioxid ein vortreffliches Pflaster, und empfiehlt sich durch ihre Wohlfeilheit und durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung vor sich geht, zu dieser Darstellung. Das Bleioxid, was man zu der erhitzten Oelsäure bringt, löst sich dann mit derselben Schnelligkeit auf, wie Salz im Wasser; es ist zweckmäfsig, zu Ende Wasser zu der Mischung zu bringen, wodurch der Erhöhung der Temperatur über 100° vorgebeugt wird.

b) *Bleiweifspflaster (Emplastrum Cerussae).*

Synon.: Weifsgekochtes Pflaster, Froschlaichpflaster (Emplastrum album coctum, de spermate ranarum).

§. 195. Das Bleiweifspflaster wird bereitet, indem 9 Theile Baumöl in einem geräumigen kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, und hierauf 16 Theile feingepulvertes, reines Bleiweifs unter beständigem Rühren zugesetzt werden. Man kocht das Gemenge unter öfterm Zusatz von wenig Wasser und immerwährendem Rühren, bis es die gehörige Consistenz hat, worauf es malaxirt und ausgerollt wird. Der Kessel mufs sehr geräumig seyn; höchstens ⅓ darf von dem Gemenge erfüllt werden. Beim Zusetzen von Wasser mufs im Anfang vorsichtig verfahren, und wenn etwas stark erhitzt wurde, am besten der Kessel vom Feuer entfernt werden. Das anfängliche Erhitzen des Oels mit Bleiweifs ohne Wasser befördert zwar die Pflasterbildung, doch darf es nicht zu weit getrieben werden, sonst fällt das Pflaster grau aus (nach *Gussenow* darf es bis auf 110 bis 120° erhitzt werden). Man mufs Sorge tragen, dafs beständig Wasser in dem Gemische ist; daher von Zeit zu Zeit zugesetzt werden mufs, oder man läfst beständig so viel nachtröpfeln, als verdampft; doch wenn zuviel Wasser immer dabei ist, geht die Pflasterbildung langsam vor sich. Es mufs beständig mit einem breiten hölzernen Spatel gerührt und das Feuer nur mäfsig unterhalten werden, dafs es zwar immer kocht, aber nicht zu stark, weil die Masse leicht übersteigt und anbrennt. Daher man, wo es nöthig ist, das Feuer schnell dämpft, oder den Kessel abhebt. Sollte zufällig, bei Mangel an Wasser, das Pflaster etwas grau geworden seyn, so läfst sich dieses einigermafsen verbessern, wenn man etwas viel Wasser zusetzt, und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht. Die Consistenz erkennt man daran, wenn das heifse Pflaster zähe, in einer zusammenhängenden Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel fliefst, und eine Probe nach dem Erkalten fest und schwer knetbar, fast brüchig ist. Man verdampft dann den Rest des Wassers in sehr gelinder Hitze. *Bucholz* schlug vor, dem Gemenge von Bleiweifs und Baumöl noch ⅓ Bleiglätte zuzusetzen, wodurch die Arbeit sehr beschleunigt und doch ein weifses Pflaster erhalten wird. Die neueste preufsische Pharmacopöe befolgt diese Vorschrift und läfst auf 54 Theile Baumöl und 84 Theile Bleiweifs 12 Theile Silberglätte nehmen. Die Glätte wird zuerst mit dem Oel gekocht und dann das Bleiweifs nach und nach zugesetzt. Alle übrigen Künsteleien, Zusatz von Zinkvitriol u. s. w., taugen nichts, und sind unnöthig, wenn reines Bleiweifs (am besten *ge-*

schlämmtes Schieferweifs) genommen wird. (Das durch Fällen des Bleizuckers mit kohlensaurem Kali erhaltene Bleiweifs taugt nach *Pfaff* zur Bereitung des Bleipflasters nicht.) Nach *Soubeiran* werden zur Darstellung des Bleiweifspflasters 48 Th. Olivenöl, 16 Th. Bleiweifs und 3 Th. Wachs wie oben zur Pflasterconsistenz gekocht. Das Wachs dient hierbei um die Pflasterconsistenz hervorzubringen, welche nach den angegebenen Verhältnissen von Oel und Bleiweifs nicht erfolgt.

Erklärung: Das Bleioxid bewirkt in der Kochhitze, in Verbindung mit Wasser, ähnlich den Alkalien, die Bildung von Oel- und Margarinsäure, welche damit das verlangte Produkt nebst Oelsüfs bilden; die Kohlen- und Essigsäure des Bleiweifses entweichen. Wasser ist hierzu ebenfalls wesentlich, weil die gebildeten Säuren und das Oelsüfs Wasser oder dessen Elemente aufnehmen, und Oel und Bleioxid, bis auf 83° R. erhitzt, wirken gar nicht auf einander, während bei Gegenwart von Wasser, *bei gleicher Temperatur*, schnell Pflasterbildung Statt hat. (Vergl auch Magaz. für Pharmac. Bd. 16. S. 59.)

§. 196. Die *Eigenschaften* des Bleiweifspflasters sind: Es ist eine glänzend weifse, feste Masse, in der Kälte etwas brüchig, in der Wärme der Hand wird es zähe und knetbar, dafs es sich streichen läfst; in der Kochhitze des Wassers schmilzt es zu einer klebrigen, undurchsichtigen Masse (durch langes Liegen wird es härter und spröder, auch mit der Zeit mehr gelblich). Geschmacklos, von schwachem, eigenthümlichem Geruch; unlöslich in Wasser, aber löslich in ätherischen Oelen und Fetten in der Wärme. — Das durch Kochen erhaltene Bleiweifspflaster enthält noch kohlensaures und Spuren von essigsaurem Bleioxid. Weingeist, mehr noch Aether, nimmt daraus ölsaures Bleioxid auf und läfst margarinsaures u. s. w. zurück. Wird es anhaltend bis etwa 130° R. erhitzt, so verliert es sein Wasser und wird grau; in stärkerer Hitze wird es zerstört und hinterläfst in verschlossenen Gefäfsen ein Bleikorn.

Eisen-Seife (*Pflaster — Sapo Ferri*) erhält man durch Niederschlagen von Eisenvitriollösung mit Oelnatronseife (5 Theile Vitriol auf 6 Th. Seife). Grünlichweifser Niederschlag, der durch Auswaschen und Zusammenschmelzen schmutzigdunkelgrün und an der Luft braun wird, von Ansehen und Consistenz dem vorhergehenden ähnlich. — *Eisenoxidsalze* liefern braunrothe und geschmeidigere Verbindungen. — Die *eisentalgsauren* Verbindungen (aus Hausseife bereitet) sind härter. — Seit Kurzem fängt man an, diese Pflaster als Arzneimittel zu gebrauchen. (Vergl. Würtemberger med. Corresp. Blatt, Jahrg. I. No. 1, S. 144.)

Quecksilber-Seife (Pflaster — *Sapo Hydrargyri*) wird nach der russischen Pharmacopöe erhalten, indem eine wässerige Lösung von venetischer Seife, so lange ein Niederschlag entsteht, mit salpetersaurem Quecksilberoxidul versetzt wird, welcher mit Wasser wohl ausgewaschen und durch Pressen vom Wasser befreit wird. — Eine beim Niederschlagen weifse, durch Aussüfsen mit warmem Wasser leicht blaugrau werdende, weiche salbenartige Masse; unlöslich in Wasser und Weingeist. Ist öl- und margarinsaures Quecksilberoxidul. — Wird in Verbindung mit Salmiakgeist als Liniment zu Einreibungen benutzt. — Nach *Piepenbring* setzt man der so erhaltenen Quecksilberseife in der Wärme so lange Aetzkalilösung zu, bis sie in Wasser löslich ist. Die so bereitete Quecksilberseife ist eine schwarzgraue, etwas weiche, salbenartige Masse, die unter Abscheidung von Quecksilberoxidul in Wasser und Weingeist löslich ist. Es ist ein blofses Gemenge von Kaliseife und Quecksilberoxidul.

Mandelöl (*Ol. Amygdalarum*). — Bei —20 —24° setzt das Mandelöl etwa den vierten Theil seines Gewichts eines bei 6—7° schmelzenden Stearins ab; das aus frischen oder

nassen bitteren Mandeln gepreſste Oel enthält Blausäure und Benzoylwasserstoff. Es giebt mit Alkalien weiche Seifen. — 16 Unzen Mandeln liefern 6 Unzen Oel.

Farrenkrautwurzelöl (*Ol. rad. Filicis Maris*). Von *Aspidium Filix Mas* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Die wohlgereinigte, gesunde, innen grüne Wurzel wird schnell getrocknet und mit schwach erwärmtem Aether (am einfachsten in der Realschen Presse) ausgezogen; der Aether durch Destillation und Abdampfen entfernt. Der Rückstand ist das unreine *harz*- und zum Theil auch *extracthaltige* Oel von *Peschier*. Will man es reinigen, so behandelt man es 2—3mal mit seinem 1½fachen Gewicht Weingeist von 0,85 spec. Gewicht, welcher die Beimischungen aufnimmt. — Ein dunkelbräunlichgrünes, dickflüssiges Oel von widerlich rancidem, scharfem Geschmack und eigenthümlich rancidem Geruch; erstarrt bei 0° butterartig. Das harzhaltige Oel ist etwas mehr zähe und schmeckt schärfer. — Letzteres wird (in Pillenform) als ein vorzügliches Mittel gegen den Bandwurm gebraucht; *Peschier*. (Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 7. S. 38, Bd. 13. S. 188, Bd. 17. S. 78, Bd. 18. S. 157. u. Bd. 22. S. 48.)

Eieröl (*Ol. Ovorum*). Aus dem *Dotter* der *Hühnereier*, von welchem durch vorsichtiges Erwärmen unter beständigem Umrühren das Wasser verdampft wird, bis er, etwas zwischen den Fingern gedrückt, Oel von sich giebt, durch Auspressen erhalten. Nach *Mialhe* und *Walmé* erhält man weit mehr, wenn das Oel mit Aether ausgezogen wird. Man schüttelt 10 Theile Eigelb mit 25—30 Theilen Wasser tüchtig, setzt dann 7½ Theile Aether zu und schüttelt wieder während einigen Stunden wohl durcheinander, dann läfst man ablagern und erwärmt wohl auch gelinde, um die Scheidung zu befördern. (*Thubeuf* bringt das Eigelb zur leichtern Scheidung erst durch Kochhitze zum Gerinnen, zerreibt es dann mit Wasser und setzt hierauf Aether zu.) Den klar obenaufschwimmenden ölhaltenden Aether nimmt man ab, destillirt den Aether über, kocht den Rückstand mit Alkohol, bis alles Oel gelöst ist, und filtrirt heifs. Beim Erkalten scheidet sich das Eieröl ab, welches man durch Erhitzen im Wasserbad von den letzten Antheilen Weingeist und Aether befreit. — Hochgelbes, dickflüssiges, ganz mildes Oel; erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird sehr bald rancid und mit der Zeit entfärbt.

Ochsenfüfsefett (*Axungia pedum Tauri*). Wird erhalten, indem die von der Haut und von allem Talg sorgfältig gereinigten Ochsenfüfse zerhackt, und mit Wasser einige Stunden gekocht werden. Das Fett schwimmt auf dem Wasser, und wird nach dem Erkalten abgenommen. — Wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel, geruch- und geschmacklos, gesteht nur in starker Kälte zu einer dünnen salbenartigen Masse. Hält sich sehr lange, ohne rancid zu werden. — Dient zu Salben, wo rancid werdendes Fett zu vermeiden ist.

Feste oder weiche Fette; Butter- und Talgarten.

Lorbeeröl (*Ol. Laurinum unguinosum*). Wird aus den Lorbeern durch Kochen und Auspressen erhalten. Von Salbenconsistenz, besitzt eine dunkelgrüne Farbe, einen starken aromatischen Geruch nach Lorbeern, und bittern Geschmack; es enthält ätherisches Oel und löst sich leicht in Aether zu einer klaren Flüssigkeit. Dient zu Salben.

Cacaobutter (*Ol.* seu *Butyrum Cacao*). Aus den Bohnen der *Theobroma Cacao*. Die entschälten Bohnen werden in einem erwärmten Kessel zu feinem Brei zerrieben, man setzt alsdann auf 6 Theile 1 Theil heifses Wasser zu und mischt sorgfältig. Das Gemenge nimmt alsdann eine bröckliche Consistenz an, und läfst sich nun in einem Beutel zwischen heifsen Platten leicht auspressen. Das im Beutel Zurückbleibende enthält noch Oel, was man durch Befeuchten der gepulverten Masse und wiederholtes Pressen gewinnt. — Die Cacaobutter ist fest, weifs, ziemlich brüchig, schmilzt in der Wärme der Hand, von mildem Geschmack und schwachem Geruch nach Cacao, ihr specifisches Gewicht ist 0,91. Wird nicht ranzig, und löst sich in Aether und Terpentinöl, wenig in heifsem Weingeist; der Hauptbestandtheil der Cacaobutter ist eine kristallisirte Materie, welche bei 29° schmilzt, und eine chemische Verbindung von Olein und Stearin darstellt.

Muskatbutter (*Ol.* seu *Balsamum Nucistae*). Aus den Nüssen der *Myristica moschata*. Die im Handel in viereckigen pfundschweren Tafeln vorkommende Muskatbutter wird aus den frischen Nüssen, welche etwa die Hälfte ihres Gewichts liefern, erhalten. Sie ist gelb, brüchig, riecht und schmeckt nach ätherischem Muskatöl; die Stücke sind von aufsen braun, inwendig gelb marmorirt. Bei Behandlung der Muskatbutter mit kaltem Alkohol löst sich ein ätherisches und fettes Oel auf, und es bleibt 25—30 p. c. von dem Gewichte derselben eines weifsen festen Fettes zurück. Durch häufige Kristallisation aus Aether gereinigt, ist es kristallinisch, weifs, perlmutterglänzend, schmilzt bei 31° (*Playfair*) und wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es hingegen leicht und schnell verseift. Aus der erhaltenen Seife erhält man bei Zersetzung mit Säure eine fette Säure, die aus Alkohol in breiten glänzenden Blättern kristallisirt und bei 50° schmilzt (*Playfair*).

Nach *Pelouze* und *Boudet* ist der in der Muskatbutter enthaltene weifse kristallinische fette Körper reines Margarin.

Cocosbutter. Aus dem Kern der Nüsse von *Cocos nucifera*, *Cocos butyracea*. Weifs, von Salbenconsistenz, schmeckt mild, schmilzt bei 20° und gesteht bei 18°; wird sehr leicht ranzig; sie giebt mit Natron eine feste Seife von widrigem Geruch; sie ist ein Gemenge von einem flüssigen mit einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fett, das letztere ist im gereinigten Zustande identisch mit Elaidin (*Pelouze* und *Boudet*).

Palmbutter, Palmöl, aus der grünen Schale der Frucht der *Avoira Elais, Elais Guianensis*. — Die Palmbutter besitzt die Consistenz von Schweineschmalz, eine rothgelbe Farbe, einen Veilchengeruch und milden Geschmack; sie schmilzt in gelinder Wärme zu einem rothgelben Oel; ihr Schmelzpunkt erhöht sich mit dem Alter, frische Palmbutter schmilzt bei 27°, ältere bei 32—36°. Sie wird leicht ranzig und scheint eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden. Sehr ranzige Palmbutter giebt nemlich an Wasser freies Glyceryloxid ab und enthält freie Margarin- und Oelsäure; in dieser Beziehung verhält es sich den andern Fetten ähnlich. Von dem flüssigen Oel durch Pressen befreit und mit kochendem Alkohol behandelt hinterläfst die Palmbutter etwa $\frac{1}{3}$ eines schwerlöslichen festen Fettes, welches sich durch häufige Kristallisationen aus Aether, Pressen etc. rein und farblos erhalten läfst. In diesem Zustande schmilzt es bei 50° und giebt, mit Alkalien verseift, Glyceryloxidhydrat und reines palmitinsaures Kali, ohne Beimischung von öl- oder talgsaurem Alkali; die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure schmilzt bei 60°. (*Pelouze* und *Boudet*.)

Die Palmbutter enthält einen pomeranzengelben Farbstoff, der sich durch Bleichen in der Sonne, durch Behandlung des geschmolzenen Fettes mit 4 p. c. Schwefelsäure, so wie durch Einleiten von Chlor zerstören läfst.

Das rohe Palmöl dient zur Bereitung von Seife, welche stets den eigenthümlichen Geruch behält; gewöhnlich wird demselben Talg oder Harz zugesetzt, um die Consistenz der Seife zu vermehren.

Galambutter. Wird häufig mit der Palmbutter verwechselt; sie kommt von *Bassia butyracea*, einem Baum aus der Familie der Sapoteen; besitzt die Consistenz von Schmelzbutter, eine röthlichweifse Farbe, und den Geruch und Geschmack der Cacaobutter; schmilzt und gesteht bei 21—22°, und ist in Alkohol sehr wenig löslich; verhält sich beim Ranzigwerden wie Palmbutter.

Pineytalg, von *Vateria indica*; ein weifsgelbliches, ziemlich festes vegetabilisches Fett, von schwachem angenehmem Geruch und 0,9265 specifischem Gewicht, schmilzt bei 36,5°, löst sich schwierig in Weingeist von 82 p. c. — *Krapaöl* und *Krapabutter* kommen im Handel seltener vor.

Talg, Unschlitt (*Sevum*). — Davon sind officinelle Arten: *Hammeltalg* (*Sevum ovillum*), *Ochsentalg* (*Sevum bovinum*), *Hirschtalg* (*Sevum cervinum*), *Bockstalg* (*Sevum hircinum*). Werden durch *Auslassen* der Fette dieser Thiere erhalten. Diese Talgarten unterscheiden sich wenig von einander. Hammel- und Hirschtalg sind aber etwas fester und in reinem Zustande weifser als Ochsentalg. Uebrigens sind sie alle vier bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest, ein wenig zähe. Sie zeichnen sich zum Theil durch einen eigenen Geruch aus, der nach *Chevreul* von *Hircinfett* herrührt, welches beim Verseifen die Seite 323 beschriebene Hircinsäure liefert. Sie enthalten gegen ¾ festes Fett, werden an der Luft bald rancid und gelb. Man bleicht sie mit unterchlorigsaurem Kalk, oder unterchlorigsaurer Magnesia und verdünnter Schwefelsäure. Auf 100 Theile Talg 2 bis 4 Th. unterchlorigsaurer Kalk in dem 4- bis 8fachen Gewicht Wasser gelöst, werden in der Wärme vermischt und die zur Zerlegung nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt. Sie bilden mit Natron feste, harte Seife. — Werden zu Salben und Pflaster benutzt; — ferner zu Kerzen u. s. w.

Ochsenmarkfett (*Axungia medullae Bovis*). Durch Auslassen des Ochsenmarks. Gelblichweifses, ziemlich hartes, brüchiges Fett. Schmilzt leicht in der Hand; riecht eigenthümlich, schmeckt milde. — Wird zu feinen Salben und Pomaden verwendet.

Butter (*Butyrum vaccinum*). Wird durch starkes Schütteln des Milchrahms, bis sich die Butter in Klumpen ausgesondert hat, bereitet (wobei man als Nebenprodukt *Buttermilch* erhält). Ein weiches, salbenartiges, zart anzufühlendes Fett, mehr oder weniger weifs oder gelb; riecht eigenthümlich angenehm nach Butterfett, Butyrin, welches bei der Saponification die S. 321 beschriebene Buttersäure liefert; schmeckt milde angenehm. Enthält noch Käse und Wasser (oder Buttermilch), welche durch Auslassen entfernt werden. Die ausgelassene Butter besteht nach *Chevreul* aus einem festen kristallisirbaren Fett, was nach *Bromeis* Margarinsäure (keine Talgsäure) enthält, ölsaurem und buttersaurem Glyceryloxid, *Butyrin* (Capron und Caprin), in veränderlichen Verhältnissen. Ferner enthält sie gelben Farbestoff und aro-

matisch riechende Materie. Das Butyrin läfst sich von Elain mittelst Alkohol zum Theil scheiden, der es leichter löst. Es riecht und schmeckt nach Butter, wird sehr leicht sauer. — **Die Butter wird bald rancid.** Mufs darum immer frisch seyn. **Ausgelassene Butter (Schmalz) hält sich aber lange gut.** Durch Alter rancid gewordene Butter verliert ihre rancide Beschaffenheit durch wiederholtes Behandeln mit dem doppelten Gewicht heifsen Wassers. Man rührt das heifse Gemenge fleifsig durcheinander oder kocht es nach *Peters* besser kurze Zeit und trennt das klare Fett jedesmal von der wässerigen Flüssigkeit. Auf ähnliche Art lassen sich auch andere rancide Fettarten reinigen. Läfst man geschmolzene Butter sehr langsam erkalten, so scheidet sich eine Masse concentrisch gruppirter, undeutlich kristallinischer weifser und fester körniger Kristalle ab, die von einem flüssigen gelben Fett umgeben sind. Durch Pressen lassen sich beide leicht von einander trennen. Gielst man geschmolzene Butter in eiskaltes Wasser, so erhält man sie von der weichen salbenartigen Consistenz der gewöhnlichen frischen Butter. Um frische Butter haltbar zu machen, salzt man sie auch ein, *gesalzene Butter*, diese taugt nicht zum Arzneigebrauch. Besser ist es, sie in Zuckersyrup zu legen, der sie gut conservirt. (Vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 22. S. 68. u. Bd. 29. S. 191.) — Dient zu Salben.

Schweineschmalz (Adeps suilla, Axungia Porci). Vom *Schwein (Sus Scropha L.)*. **Weifs, körnig, von Salbenconsistenz, riecht schwach, schmeckt milde; besteht aus ungefähr 38 Theilen festem und 62 Theilen flüssigem Fett.** (Doch wechseln diese Verhältnisse.) **Es wird bald rancid.** Dieses reinigt man wie Butter. — Dient vorzüglich zu Salben und Pflastern.

Pferdeschmalz oder *Kammfett (Axungia Equi)*, *Hundsfett (Axungia Canis)*, sind bei gewöhnlicher Temperatur fast flüssig, riechen widerlich; — *Hasenfett (Axungia Leporis)* ist gelb oder röthlich, weich, salbenartig, von eigenthümlichem Geruch; zieht an der Luft schnell Häute und trocknet; gehört also zu den austrocknenden Fetten; — *Gänsefett (Axungia Anseris)*, weifses, salbenartiges, zartes Fett — und noch mehrere andere Fettarten, die in ihren physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger von einander abweichen, werden in Apotheken aufbewahrt, jedoch meist selten mehr gebraucht.

Wallrathfett.

Synon.: Cetin. — In dem *Wallrath* und dem Oel des *Delphinus globiceps*.

Fein zerriebener Wallrath wird wiederholt mit siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht behandelt, bis der von dem Rückstand abfiltrirte Weingeist nichts Oeliges mehr hinterläfst. Das Ungelöste ist reines Wallrathfett.

Aus der warm gesättigten Auflösung in Alkohol kristallisirt das Wallrathfett in geschmack- und geruchlosen feinen weifsen Blättchen von Perlglanz, schmilzt bei 49° (das aus Delphinöl bei 45°) und gesteht zu einer strahlig kristallinischen Masse, welche fast hart und weniger fett im Anfühlen ist wie Wallrath. Bei 360° verflüchtigt sich das Wallrathfett ohne Zersetzuag. 100 Theile kochender Weingeist von 0,821 spec. Gewicht lösen 2,5 Wallrathfett, welches sich beim Erkalten grofsentheils wieder absetzt; es ist leichter in Alkohol löslich, in Aether in der Wärme zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird; es ist in Holzgeist, Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter partieller Zersetzung brennbare Gase, ferner 90 p. c. einer bei 23,5 schmelzbaren Masse, welche Oel- und Margarinsäure, unzersetztes Wallrathfett, ein in Kali und Weingeist nicht lösliches Oel und braune Materie enthält (kein Aethal, *Bussy & Lecanu*).

Durch kaustische Alkalien wird das Wallrathfett zersetzt, leichter und schneller bei Gegenwart von margarinsaurem Alkali; es entstehen auf der einen Seite ölsaure und margarinsaure Alkalien, auf der andern scheidet sich Cetyloxidhydrat (Aethal) ab. 100 Wallrathfett liefern 40,64 Cetyloxidhydrat (Aethal) und 60,96 eines Gemenges von Oelsäure und Margarinsäure, was bei 44—43° schmilzt. Diesem Schmelzpunkt nach betrachtet es *Chevreul* als ein Gemenge von 31,6 Margarinsäure und 29,3 Oelsäure. Säuren verhalten sich gegen die Verbindung wie gegen die andern Fett- und Talg-Arten.

Chevreul's Analyse giebt für 100 Theile Wallrathfett:

Kohlenstoff	81,6
Wasserstoff	12,8
Sauerstoff	5,6

Nach der für diesen Körper von *Dumas* angenommenen Formel enthält derselbe 2 At. Margarinsäure, 1 At. Oelsäure und drei Atome Cetyloxid $3(C_{32} H_{66} O)$. Um in seiner Zusammensetzung den Salzen der Margarin- und Oelsäure analog zu seyn, fehlen dem Wallrathfett die Elemente von 1 At. Wasser. Beide Säuren zusammen neutralisiren 4 At. Basis und es sind nur 3 At. Cetyloxid vorhanden. Da man nun überdiefs nicht weifs, ob die als Margarin- und Oelsäure in dem Wallrathfett angenommenen fetten Säuren wirklich das sind, wofür man sie hält, was der Schmelzpunkt nicht entscheiden kann, so bleibt die Constitution des Wallrathfettes zweifelhaft.

Wallrath.

Sperma Ceti, Cetaceum. — Findet sich in besondern Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus, - Tursio, - microps, - Orthodon* und *Delphinus edentulus* aufgelöst in Wallrathöl, scheidet sich von dem letztern nach dem Tode des Thiers beim Erkalten kristallinisch aus und wird durch Behandlung mit Kalilauge davon befreit. Der Wallrath besitzt 0,940 spec. Gewicht, schmilzt bei 44—45°, ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben; er besteht gröfstentheils aus Wallrathfett, durchdrungen von einem durch kalten Weingeist entziehbaren, farblosen oder gelblich gefärbten Oel. Seine Eigenschaften sind im Uebrigen die des Wallrathfettes.

Cholsterin (Gallenfett). Das Cholsterin findet sich im thierischen Körper im Blute, im Gehirn, und namentlich in der Galle, aus welcher es sich in gewissen Krankheitszuständen in der Gallenblase häufig in steinartigen Concretionen abscheidet; die Gallensteine unterscheiden sich von den Blasensteinen durch ihre kristallinische Beschaffenheit, leichte Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Aether und Alkohol. Aus trocknem Blutserum und dem Eigelb der Hühnereier läfst es sich durch Aether ausziehen. Am reinsten gewinnt man es aus den Gallensteinen, die man feingepulvert in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiefst das Cholsterin in durchscheinenden Blättern an, die man durch wiederholte Kristallisationen reinigt. Durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge kann man den Kristallen beigemischte fette Säuren leicht entziehen.

Das Cholsterin stellt grofse weifse perlmutterglänzende, geschmack- und geruchlose Blätter dar, welche leichter als Wasser sind und bei 137° zu einem farblosen Liquidum schmelzen, was zu einer blätterigen kristallinischen, leicht pulverisirbaren, beim Reiben stark elektrisch werdenden Masse erstarrt. Bei Abschlufs der Luft der Destillation unterworfen, destillirt es unverändert über; durch den Einflufs einer raschen und schnellen Erhitzung wird der rückbleibende Theil in seinen Eigenschaften verändert (*Kühn*), seine Dämpfe sind entzündlich und brennen angezündet mit rufsender Flamme.

Ein Theil Cholsterin löst sich in 9 Th. siedendem Alkohol von 0,84, in 5,54 Th. von 0,816 spec. Gewicht; in kaltem Alkohol ist es wenig lös-

lich; die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Kristalle verlieren 5,1 bis 5,2 p. c. ihres Gewichts, ohne ihren Glanz zu verlieren; es löst sich in 12 Th. kaltem, in 22 Th. siedendem Aether. Es löst sich in Holzgeist, sehr schwierig in Terpentinöl. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet es eine Zersetzung, mit Salpetersäure gekocht liefert es *Cholsterinsäure.*

Ein Hauptcharakter des Cholsterins ist seine Unverseifbarkeit mit kaustischen Alkalien, und da es mit Alkalien keine Art von Verbindung eingeht, so ist die Frage, in welcher Form es im Serum des Blutes und in der Galle, in wässerigen Flüssigkeiten also, gelöst ist, von Interesse. Hierüber scheint eine Angabe von *Wagner* den Schlüssel zu geben, indem er gefunden hat, dafs 4 Th. trockner Seife in Wasser gelöst, einen Theil Cholsterin vollständig aufnehmen. Die Zusammensetzung des Cholsterins ist folgende:

	Chevreul.		*Couerbe.*		*Marchand.*
Kohlenstoff	85,095	—	84,895	—	84,86 — 84,90
Wasserstoff	11,880	—	12,099	—	12,05 — 12,00
Sauerstoff	3,025	—	3,006	—	3,09 — 3,10

Aus diesen Verhältnissen lassen sich für das Cholsterin zwei Formeln entwickeln, über deren Richtigkeit eine Bestimmung seines Atomgewichts allein Aufschlufs geben kann, die eine ist $C_{58} H_{66} O$, die andere $C_{56} H_{64} O$. Die erstere setzt einen schwachen Verlust, die andere, wie bei andern sehr kohlereichen Substanzen, einen kleinen Ueberschufs in dem Kohlenstoffgehalte voraus.

Cholsterinsäure. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin; entdeckt von *Pelletier* und *Caventou.* Zur Darstellung dieser Säure wird Cholsterin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure so lange gekocht, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Die heifs abgegossene saure Flüssigkeit setzt beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser Kristalle ab, die man durch wiederholte Auflösung und Kristallisation aus Alkohol reinigt. Die Cholsterinsäure stellt schwach gelblichgefärbte Nadeln dar, welche leichter als Wasser und geschmacklos sind, Lackmus röthen und bei 58° schmelzen; sie wird beim Erhitzen zersetzt, ist in Wasser wenig, leicht in Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in Alkohol löslich; sie bildet mit Basen rothgefärbte, mit den Alkalien lösliche, mit den andern Basen unlösliche oder schwerlösliche Salze. Sie gab in der Analyse 51,942 Kohlenstoff, 7,137 Wasserstoff, 8,505 Stickstoff, 32,416 Sauerstoff (*Pelletier & Caventou*), enthält hiernach die Elemente von Salpetersäure.

Ambrein. Hauptbestandtheil der Ambra. Zu seiner Darstellung verfährt man mit der Ambra genau wie bei der Darstellung des Cholsterins aus Gallensteinen. Das Ambrein ist weifs, perlmutterglänzend, geruchlos im reinen Zustande, schmelzbar bei 30° (*Pelletier & Caventou*), bei 37,5° (*John*); es wird durch trockne Destillation theilweise zerlegt; gleich löslich in kaltem und warmem Alkohol und durch Verdunsten daraus kristallisirbar, löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Unverseifbar durch kaustische Alkalien. *Pelletier* erhielt durch die Analyse 83,37 Kohlenstoff, 13,62 Wasserstoff und 3,31 Sauerstoff.

Ambreinsäure, entdeckt von *Pelletier & Caventou* durch Behandlung des Ambreins mit Salpetersäure. Wenn man keine Entwickelung von salpetriger Säure beim Sieden des Ambreins mit Salpetersäure mehr wahrnimmt, wird die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Wasser und kohlensaurem Bleioxid gekocht, das gebildete salpetersaure Bleioxid durch Waschen entfernt, und der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, welcher Ambreinsäure auflöst und beim Erkalten und Verdunsten in kleinen gelblichen Tafeln absetzt. Die Ambreinsäure ist geschmacklos, von schwachem Geruch, sehr schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; sie röthet Lackmus, schmilzt bei 100° und bildet mit Alkalien leichtlösliche, mit den andern Basen

schwerlösliche oder unlösliche Salze von gelber Farbe. Die Zusammensetzung der Ambreinsäure ist nach *Pelletier* folgende: 54,93 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff, 4,71 Stickstoff, 33,75 Sauerstoff; ihr Atomgewicht 1807,02.

Castorin. Bestandtheil des Biebergeils (Castoreums). Eine heifse gesättigte Auflösung von Biebergeil in 6 Th. Alkohol setzt beim Erkalten gewöhnliches Fett ab, davon getrennt liefert die filtrirte Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten Kristalle von Castorin. Das durch mehrmaliges Umkristallisiren gereinigte Castorin stellt feine vierseitige durchsichtige Nadeln dar von schwachem Biebergeilgeruch und Geschmack, es schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten durchsichtigen Masse, welche fest und pulverisirbar ist; es scheint sich mit siedenden Wasserdämpfen zu verflüchtigen, ist schwerlöslich in Alkohol, die gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten, leichtlöslich in Aether, nur in der Hitze in flüchtigen Oelen; es löst sich in kochender verdünnter Schwefelsäure und kristallisirt daraus beim Erkalten, es löst sich in concentrirter Essigsäure und in kaustischen Alkalien ohne Veränderung. Mit Salpetersäure soll nach *Brandes* eine der Ambreinsäure ähnliche Säure daraus entstehen.

Wachs (Cera).

Wachs, oder dem Wachse sehr ähnliche Materien, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich im Blüthenstaube; es dient den Bienen zum Bau ihrer Zellen. Ob es von denselben aus Nahrungsmitteln wie Zucker unter gewissen Umständen erzeugt wird, ist nicht hinreichend ermittelt.

§. 197. Durch Umschmelzen der Bienenzellen mit Wasser erhält man Wachs von gelber Farbe (*Cera citrina*) und eigenthümlichem Geruch; es ist hart, in gelinder Wärme knetbar, schwach klebend, kaum fettig, von körnig splittrigem Bruch, leichter als kaltes, schwerer als heifses Wasser, leitet nicht die E. E., schmilzt bei 62—63° C. (50° R.). In dünnen Bändern der Luft und dem Lichte ausgesetzt verliert es von seinem Geruche und wird weifs, an den Kanten durchscheinend; sein Schmelzpunkt erhöht sich auf 70° C. (56° R.) und es erstarrt geschmolzen bei 65° C. (52° R.).

Ueber die Zusammensetzung des Wachses sind von *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Chevreul*, *Boudet* und *Boissenot*, *Saussure*, *Ettling* und *Hefs* Untersuchungen angestellt worden. Behandelt man gelbes Wachs mit Aether, so nimmt dieser die Farbe auf, es vertheilt sich zu feinen weifsen zarten kristallinischen Schuppen, die bei 64 bis 65° schmelzen und 80,79—80,84 Kohlenstoff, 13,21—13,22 Wasserstoff und 6,—5,94 Sauerstoff enthalten. (*Hefs.*)

Das Bienenwachs ist ein Gemenge von zwei Substanzen, verschieden von einander durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol. Das in Alkohol leicht lösliche hat den Namen *Cerin*, das schwerlösliche den Namen *Myricin* erhalten.

Myricin. Behandelt man Bienenwachs mit kochendem Alkohol, so löst sich das Cerin auf und es bleibt ein Rückstand von Myricin, welches bei 65° schmilzt, sich in 200 Th. kochendem Alkohol, in 99 Th. kaltem Aether löst (*Boudet & Boissenot*, *Buchholz & Brandes*) und bei der trocknen Destillation zum grofsen Theil unverändert überdestillirt; es wird durch kochendes Kali nicht verseift und zeigt nach der Behandlung mit kochender Kalilauge denselben Schmelzpunkt und die nemliche Löslichkeit wie zuvor (*Boudet & Boissenot*, *Ettling*). Aus der heifs gesättigten Lösung in Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in einzelnen Flocken ab.

Cerin. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol behandelt wird, gesteht nach dem Erkalten zu einer aus feinen Nadeln bestehenden gallertartigen Masse. Die von dem Alkohol getrennte Substanz ist Cerin; es löst sich in 16 Th. kochendem Alkohol, schmilzt bei 62° (*Boudet & Boissenot*) und giebt mit kaustischem Kali gekocht einen trüben Seifenleim. Dampft man die alkalische Seife zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so läfst dieser eine feste Alkali-freie wachsähnliche Substanz zurück, welche sich in Alkohol löst und daraus in Flocken kristallisirt; diese Substanz ist *Cerain*, es schmilzt bei 70° (*Boudet & Boissenot*), nach *Ettling* wird es noch nicht in siedender Kalilauge flüssig.

Die bis jetzt über das Bienenwachs angestellten vollständigsten Untersuchungen sind von *Boudet & Boissenot* und *Ettling*; *Hefs* und Andere beschäftigten sich nur beiläufig damit, und die von ihnen geäufserten Meinungen über die Natur des Wachses stützen sich auf einige in der Analyse erhaltenen Zahlenresultate, welche, wie sich von selbst versteht, über das ungleiche Verhalten zum Alkohol und zum Kali keinen Aufschlufs zu geben fähig sind.

Das Wachs in den Bienenzellen ist weifs, nicht gelb, und in dem Blüthenstaube der Pflanzen in dem Zustande einer gröfseren Vertheilung der Luft preisgegeben, als diefs auf dem mechanischen Wege des Bänderns beim Bleichen geschehen kann. Wenn es also fähig ist Sauerstoff an der Luft aufzunehmen, so kann man annehmen, dafs es, von den Bienen gesammelt, damit gesättigt ist. Aus dem Umstand nemlich, dafs Aether aus dem gelben Wachse eine Substanz auszieht, welche identisch in ihrer Zusammensetzung mit dem Rückstande ist, schliefst *Hefs*, dafs es kein Gemenge von zwei in ihren Eigenschaften verschiedenen Materien, sondern eine einfache Substanz sey, welche keine Margarinsäure enthalte; allein wenn das Wachs Margarinsäure in Verbindung mit Cerain enthält, so ist es schwer, sich eine Vorstellung zu machen, wie man durch Behandlung mit Aether die Abwesenheit der Margarinsäure beweisen kann.

Es ist als völlig entschieden zu betrachten, dafs das gewöhnliche Bienenwachs ein Gemenge in sehr ungleichen Verhältnissen von zwei Substanzen ist, von denen sich die eine leicht, die andere sehr schwer in Alkohol löst, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs es Wachs giebt, welches nur den einen oder den andern dieser beiden Körper enthält.

Eine Sorte Wachs, welche *Bostock* untersuchte, löste sich vollständig in weniger als 20 Th. Weingeist; nach *Boullay* ist es in 20,6 Th. und nach *Chevreul* erst in 50 Th. siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht löslich.

Nach *Buchholz* und *Brandes* enthält das gelbe Wachs $^{9}/_{10}$ in Alkohol lösliche Theile (Cerin), nach *Boudet* und *Boissenot* 70 Th. Cerin, und das von *Hefs* untersuchte hinterliefs $^{9}/_{10}$ in Alkohol unlösliche Materie (Myricin). Während *Hefs* aus dem Rückstande des mit Aether behandelten Wachses 80,79 — 80,84 p. c. Kohlenstoff durch die Analyse bekam, erhielt er aus dem von ihm dargestellten Myricin in 3 Analysen 81,38 bis 81,52 p. c. Kohlenstoff. Der Alkohol hatte hiernach eine Materie ausgezogen, welche mehr Sauerstoff enthielt als der unlösliche Rückstand, eine Substanz, die der Aether zurückliefs. *Ettling* erhielt in der That durch die Analyse des Cerins (des in Alkohol löslichen Bestandtheils) 78,8642 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff, und durch die Analyse des Myricins 81,1517 — 80,0136 Kohlenstoff, 13,7505 — 13,8485 Wasserstoff und 5,0978 — 6,1379 Sauerstoff.

Chevreul behandelte Bienenwachs, welches bei 64° zu gestehen anfing und bei 62,75° fest wurde, mit Kalilauge und erhielt 34,6 p. c. eines Säuregemenges, welches aus Margarin- und Oelsäure zu bestehen schien, und 56,7 p. c. einer nicht sauren unverseiften Substanz, welche bei 74,75° fest wurde, beide zusammen geben 101,3 feste Substanz, und diese Gewichtszunahme beweist offenbar, dafs hier eine wirkliche Verseifung stattgefunden hat.

Das aus Cerin durch Verseifung mit Kali erhaltene Cerain gab in der Analyse 80,4387 Kohlenstoff, 13,7485 Wasserstoff und 5,8121 Sauerstoff, es hat also die nemliche Zusammensetzung wie das Myricin. (*Ettling.*)

Das Wachs der Kohlblätter gesteht bei 75°, mit Alkalien behandelt wird es nicht verseift (*Chevreul*), es verhält sich mithin genau wie der Rückstand des verseiften Bienenwachses und wie das Myricin. Das Wachs der *Myrica cerifera* schmilzt bei 49° und giebt bei seiner Verseifung Talgsäure, Margarin- und Oelsäure neben Glyceryloxidhydrat. Alle übrigen Arten von den Substanzen, die man mit Wachs bezeichnet, lassen sich zwischen beiden zuletzt genannten klassificiren, es sind Gemenge in den mannigfaltigsten Verhältnissen von unverseifbaren mit verseifbaren Materien.

Alle Arten von Wachs sind in flüchtigen und fetten Oelen löslich; in fetten Oelen gelöst giebt das Bienenwachs salbenartige Massen, *Cerate*.

Destillationsprodukte des Bienenwachses.

Bei der Destillation des gebleichten Bienenwachses erhält man als erstes übergehendes Produkt eine weifse feste harte Masse, die sog. Wachsbutter, später geht ein flüssiges mit Kristallblättchen gemengtes Oel über, während im Rückstande eine schwarze elastische, etwas lederartige, in Alkalien unlösliche Masse bleibt, die bei fortgesetzter Erhitzung flüchtiges Oel liefert und Kohle hinterläfst.

Die Wachsbutter giebt mit verdünnter Kalilösung erwärmt einen bräunlichen Seifenleim, auf dessen Oberfläche sich in der Wärme eine klare ölartige Flüssigkeit sammelt, die beim Erkalten zu einer weifsen kristallinischen Masse erstarrt.

Das Alkali nimmt hierbei aus der Wachsbutter eine fette Säure auf, welche, mit Salzsäure abgeschieden, nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol warzenförmige weifse, fettig anzufühlende Kristalle von geringem Glanze darstellt, die bei 54° schmelzen und bei 52,2° erstarren. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

Die auf der aus Wachsbutter erhaltenen Seife schwimmende unverseifbare Substanz kristallisirt aus heifs gesättigtem Alkohol in blendend weifsen Spieschen und Blättchen, welche getrocknet atlasglänzend sind und bei 52° zu einem durchsichtigen Oele schmelzen, welches bei 43° zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach ist dieser Körper identisch mit Paraffin.

Wird die Wachsbutter wiederholten Destillationen unterworfen, so verliert sie immer mehr ihre feste Beschaffenheit und liefert als letztes Produkt ein gelbliches dünnflüssiges Oel, welches eine fette Säure, Paraffin und einen gelblichen Farbstoff enthält, von welchem es leicht durch Rectifikation über etwas Kalihydrat gereinigt werden kann; es siedet in diesem Zustande bei 137°, besitzt ein spec. Gewicht von 0,7502 und die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich carminroth, beim Erwärmen schwarz, mit Chlorwasserstoffsäure scheint es eine Verbindung einzugehen.

Bei der Destillation des Wachses bemerkt man unter den Produkten kohlensaures Gas, aber weder Akrolein noch Fettsäure. (*Ettling.*)

Das Bienenwachs wird zuweilen verfälscht, z. B. mit Harz, Erbsenmehl, Schwefelpulver u. s. w. Mit wässerigem Weingeist läfst sich das Harz ausziehen, die beigemengten Substanzen scheiden sich beim Schmelzen ab. Eine Verfälschung mit Talg läfst sich an der weicheren Consistenz, der leichteren Schmelzbarkeit und an dem Fettsäuregehalt des Destillates leicht erkennen. — In der Pharmacie wird es zu Salben, Pflaster, Wachsschwamm, Wachspapier u. s. w. verwendet.

Wachsähnliche Substanzen aus dem Pflanzenreich sind ferner:

Das sogenannte *Japanische Wachs* oder *Baumwachs*, aus den Früchten von *Rhus succedanea L.* erhalten, kommt seit Kurzem aus Ostindien.

Fälschlich glaubte man auch, es käme aus Amerika und nannte es *amerikanisches Wachs.* — Eine dem weifsen Wachs sehr ähnliche Masse; hat eine blafsgelblichweifse Farbe, ist durchscheinend, überzieht sich mit der Zeit mit einem weifslichen Hauch. Seine Consistenz ist fast wie die des weifsen Wachses, jedoch ist es etwas brüchiger und weicher, fühlt sich auch mehr fett an als Wachs, riecht und schmeckt etwas rancid; spec. Gewicht 0,97; beim Kauen zertheilt es sich zu einem körnigen Pulver; schmilzt bei 40° R. und erstarrt bei 34°. Löst sich leichter und vollständig in Alkohol, eben so in Aether. Mit Alkalien saponificirt es sich leicht und wird gröfstentheils in Margarinsäure, oder eine ähnliche Säure, verwandelt. Besteht nach *Oppermann* aus 72,8788 Kohlenstoff, 12,0297 Wasserstoff und 15,0915 Sauerstoff. — Man kann diese Wachsart wie Bienenwachs zum Theil zu Salben und Pflaster benutzen; wegen der meistens ranciden Beschaffenheit taugt es aber, ohne vorherige Reinigung, nicht zu feinen Salben. Als Brennmaterial ersetzt es das Wachs nicht, denn es brennt noch schlechter als Talg, wahrscheinlich wegen seinem bedeutenden Gehalt an Sauerstoff. (Vergl. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 57.)

Wachs des nordamerikanischen Wachsbaums (Myrica cerifera u. a.). Wird erhalten durch Auskochen der reifen Früchte mit Wasser. Das Wachs schwimmt oben auf und wird durch Umschmelzen gereinigt. — Grünliches, durchscheinendes Wachs, kann durch's Sonnenlicht ganz gebleicht werden; fest und brüchig in der Kälte, so dafs es sich pulvern läfst; spec. Gewicht = 1; schmilzt bei 34° R.; besteht nach *John* aus 6,6 Cerin und 1 Myricin. Nach *Chevreul* besteht es aus Talg und grünem Harz, und bildet bei der Saponification Talg-, Margarin- und Oelsäure, so wie Oelsüfs. (Vergl. auch Magaz. für Pharm. Bd. 8. S. 83.) — Kann wie das vorhergehende benutzt werden.

Die Wachsarten aus andern Pflanzen, z. B. aus Croton sebiferum, Celastrus ceriferus, *Pé-lá* (Magaz. für Pharm. Bd. 11. S. 129), und *Palmenwachs*, aus Ceroxylon Andicola (Magaz. f. Pharmac. Bd. 23. S. 194), sind nicht bei uns in Apotheken gebräuchlich. Die Milch des *Kuhbaums* enthält, nach *Marchand*, kein Wachs, sondern zwei Harze, von einer dem Camphoröl ähnlichen oder gleichen Zusammensetzung und einen kautschukähnlichen Stoff, von der Formel $C_{20}\ H_{66}\ O_3$. Manche haben zum Theil mehr harzartige Beschaffenheit. — Dahin gehört auch

das *Stopfwachs, Bienenharz (Propolis).* Dieses ist die Substanz, womit die Bienen die Risse der Körbe überziehen, um das Licht, Luft u. s. w. abzuhalten. Eine braungelbe, zähe, klebrige Substanz, die nach Storax riecht. Besteht nach *Vauquelin* aus 3 Theilen Harz und 1 Theil Wachs und Unreinigkeiten. — Wurde ehedem zu Pflaster und Salben gebraucht.

Cerosin. Formel: $C_{48}\ H_{100}\ O_2 = C_{48}\ H_{96}, H_4\ O_2$ *(Dumas).* — Auf der Oberfläche des violetten und anderer Zuckerrohrarten scheidet sich eine weifse oder graugrüne wachsartige Materie ab, die entweder durch Abschaben oder beim Erhitzen des Saftes zum Sieden, wo sie sich mit dem Schaum oben abscheidet, gesammelt werden kann. Sie wird durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. — Das Cerosin bildet feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht beflecken, zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 82° C., wird bei 80° wieder fest, von 0,961 spec. Gewicht bei 10°, geruchlos, erleidet durch Kochen mit Kali keine Veränderung und verändert sich nicht an der Luft. Es ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, völlig löslich in kochendem, damit beim Erkalten eine opodeldockähnliche Masse bildend. Unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heifsem Aether. *(Avequin.)*

Cerainsäure. Die bei Behandlung der Waizenstärke mit Salpetersäure bei der Darstellung der Oxalsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ausscheidende wachsartige Substanz ist von *Hefs* mit dem Namen *Cerain-*

säure belegt worden; er fand, dafs sie sich leicht mit Alkalien zu einer Seife verbindet, die durch Säuren zersetzt wird; sie ist löslich in Alkohol und Aether. Nach einer Analyse enthält diese Substanz 73,37 Kohlenstoff, 12,14 Wasserstoff und 14,49 Sauerstoff.

Anhang.

Nicht oder wenig untersuchte organische Säuren.

Chelidonsäure, Schöllsäure. Von *Probst* in dem Kraut und der Wurzel von *Chelidonium majus* entdeckt. — Zu ihrer Darstellung zieht man die frisch getrocknete Pflanze mit natronhaltigem Wasser aus, übersättigt das klare Filtrat, oder auch den geklärten ausgepreßten Saft mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxid. Der mit etwas verdünnter Salpetersäure gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelnatrium zersetzt, mit dem Schwefelblei und Thierkohle aufgekocht, das überschüssige Schwefelnatrium durch eine Säure zerlegt und das verdampfte Filtrat kalt mit Schwefelsäure gefällt. Durch wiederholtes Umkristallisiren erhält man die Säure rein. — Sie bildet kleine, farblose, stark saure, geruchlose, an der Luft verwitternde, nicht flüchtige Kristalle. Löst sich in 166 Th. Wasser bei 8°, in 709 Th. 75procentigem Alkohol bei 22° und in 26 Th. kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch überschüssiges Kalkwasser in der Hitze, ferner durch Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weiss gefällt.

Die chelidonsauren Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar; chelidonsaurer Baryt, Kalk und Strontian sind schwer löslich, chelidonsaure Bittererde ist in 79 Th., -Zinkoxid in 146 Th. Wasser löslich; das bei 100° getrocknete Silbersalz enthält 56,5 p. c. Silberoxid. (*Probst.*)

Die Säure enthält nach einer damit angestellten Analyse, die indessen wiederholt werden mufs, 38,17 Kohlenstoff, 2,22 Wasserstoff und 59,61 Sauerstoff, was nahezu der Formel $C_7 H_4 O_6$ entspräche. Jedenfalls besitzt diese Säure eine Zusammensetzung, welche der in derselben Pflanzenfamilie vorkommenden Meconsäure verwandt ist. — Das Silbersalz gab als Atomgewicht der Säure die Zahlen 1068,.. und 1059.

Caincasäure (Acidum caincicum). Synon.: *Caincabitter (Caincanium).* Formel: $C_8 H_{14} O_4$ (?) (*J. L.*). — Von *François, Pelletier* und *Caventou* entdeckt. — Findet sich in der Caincawurzel (von Chiococca racemosa L., Ch. densifolia und Ch. anguifuga Mart.). Man erhält sie, indem man den alkoholischen Auszug der Wurzel verdampft, den Rückstand mit Wasser in der Siedhitze behandelt und die Flüssigkeit mit soviel Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Das niedergefallene basische Kalksalz zerlegt man durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kleesäure; aus dem Filtrat setzen sich Kristalle von Caincasäure ab. Oder man fällt die concentrirte wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleiessig, behandelt den gewaschenen Niederschlag kochend mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und verdampft.

Die Caincasäure kristallisirt in kleinen weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später sehr unangenehm bitter und scharf. Sie ist luftbeständig, sublimirt beim Erhitzen theilweise, mit Rücklassung von Kohle. Sie löst sich in 600 Th. Wasser und in ebensoviel Aether, leichter in Alkohol; die Auflösungen röthen Lackmus. Salzsäure oder Salpetersäure lösen sie leicht und verwandeln sie schon in der Kälte in eine Gallerte, welche beim Verdünnen mit Wasser weifse Flocken fallen läfst, die nach dem Auswaschen geschmacklos und in Wasser unlöslich sind. Von Schwefelsäure wird sie zersetzt; in Essigsäure ist sie ohne Veränderung löslich. Das Caincasäurehydrat enthält 9 p. c. Wasser, welches in ihren Salzen durch die Base ersetzt wird. Die caincasauren Alkalien sind unkristallisirbar, leichtlöslich in Wasser und Weingeist und schmecken bitter. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen die Säure nieder.

Kramersäure (Acidum Cramericum). Zuerst von *Peschier* beschrieben. Sie findet sich in dem käuflichen amerikanischen Ratanhiaextract. Aus mehreren im Handel vorkommenden Arten der Ratanhiawurzel *(Krameria triandra)* konnte die Säure nicht erhalten werden. Aus dem in Wasser gelösten Extract oder aus der Abkochung von einer diese Säure enthaltenden Wurzel wird durch Leim und Eisenvitriol der Gerbestoff, der Farbstoff und die Gallussäure niedergeschlagen. Das überschüssige Eisen wird durch Kalkerde gefällt. Die Flüssigkeit enthält nun kramersaure Kalkerde, die man durch kohlensaures Kali zersetzt. Eine andere Bereitungsart besteht darin, dafs man die vom Gerbestoff befreite kochende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und noch heifs filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt kramersaure Baryterde. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Baryt- oder Kalisalz wird mit essigsaurem Bleioxid gefällt und aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff die Kramersäure geschieden. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, woraus beim Stehen allmählig die Säure in kleinen luftbeständigen Kristallen anschiefst. Sie hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack und ist nicht flüchtig. Die Säure ist bemerkenswerth durch ihr Verhalten zu Baryt.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz kristallisiren, das Barytsalz bildet sehr kleine biegsame Kristalle, in Alkohol ist es unlöslich und nur von 600 Th. kochendem Wasser wird es gelöst. Weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze, wohl aber durch kohlensaure wird diese Lösung gefällt. Die Säure hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, der schwefelsauren Baryterde den Baryt zu entziehen. Das basische Barytsalz ist in 450 Theilen Wasser löslich.

Kaffeesäure und *Kaffeegerbsäure;* von *Runge* entdeckt, nachher von *Pfaff* untersucht. Sie werden erhalten, wenn man das Kaffeedecoct mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch kaffeesaures und kaffeegerbsaures Blei gefällt wird. Man scheidet durch Schwefelwasserstoff das Blei ab, verdampft die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz und vermischt sie mit einer gleichen Menge Alkohol, wodurch *Kaffeesäure* als weifses Pulver abgeschieden wird, während die *Kaffeegerbsäure* darin gelöst bleibt. Durch Lösen in Wasser läfst sich die Kaffeesäure von den damit gemengten unlöslichen Salzen trennen. Ihre Verbindungen mit den Alkalien kristallisiren nicht und sind von rein brauner Farbe. Baryt und Kalk geben damit gelbe, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Ihre bemerkenswertheste Eigenschaft ist, dafs sie bei ihrer Zersetzung in der Hitze den dem gebrannten Kaffee eignen aromatischen Geruch verbreitet.

Die *Kaffeegerbsäure* ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sie gehört zu den Gerbsäuren, welche Eisensalze grün fällen. Kupferoxidsalze werden dadurch pistaziengrün gefällt; dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak. Mit den Erden giebt sie gelbgefärbte, in Wasser unlösliche Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

Boletsäure (Acidum boleticum). — Von *Braconnot* im *Boletus pseudoigniarius* entdeckt. Behandelt man den verdampften Saft des Schwamms mit Alkohol, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der nach dem Auflösen in Wasser, Fällen mit salpetersaurem Bleioxid und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, die Boletsäure liefert. — Kristallisirt in farblosen, vierseitigen Nadeln, von saurem, dem Weinstein ähnlichen Geschmack, reagirt stark sauer und ist fast unzersetzt sublimirbar; löst sich in 180 Th. Wasser von 20°, in 45 Th. Alkohol. Fällt Eisenoxid vollkommen aus seinen Auflösungen.

Schwammsäure (Acidum fungicum). — Kommt nach *Braconnot* in den meisten Schwämmen vor; im freien Zustande in Peziza nigra, an Kali gebunden in Hydnum hybridum, Boletus juglandis, B. pseudoigniarius, Merulius cantharellus u. s. w.; wird auf ähnliche Art wie die Boletsäure dargestellt. Die Säure ist farblos, stark sauer, zerfliefslich, nicht kristallisirbar.

Tanacetsäure. — Nach *Peschier* enthalten die Blüthen von *Tanacetum vulgare* eine in Wasser lösliche, in Nadeln kristallisirende Säure, welche Baryt-, Kalk-, Blei-, Silber-, Zink- und Quecksilberoxidulsalze fällt.

Lactucasäure. Die von *Pfaff* im Safte von *Lactuca virosa* als eigenthümlich angenommene Säure ist, nach Versuchen von *Walz*, Kleesäure.

Atropasäure. Von *Richter* in der Atropa Belladonna entdeckt, worin sie, mit Atropin verbunden, enthalten seyn soll. Er erhielt sie, indem er die bei seiner Bereitung des Atropins resultirende ammoniakalische Flüssigkeit durch Verdampfen und Zusatz von Kali von dem Ammoniak befreite, mit Thierkohle entfärbte und das atropasaure Kali, nach dem Verdampfen zur Trockne, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, wo die Atropasäure kristallisirte. Sie war flüchtig. Ihre Eigenthümlichkeit ist noch nicht näher dargethan.

Cocogninsäure. — In den Saamen von *Daphne Gnidium.* Man erhält sie nach *Göbel* daraus, indem man das weingeistige Extract der Saamen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet. Sie kristallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen.

Solaninsäure, soll nach *Peschier* in allen Solanenarten vorkommen.

Coniinsäure im *Conium maculatum L.*; andere problematische Säuren sind noch:

Ahornsäure, in Acer campestre L., und *Maulbeerholzsäure*, *Chinanovasäure*, *Menispermsäure*, *Seidenwurmsäure* etc.

Anemonsäure, *Saponsäure* u. s. w. siehe bei *Anemonin*, *Saponin* u. s. w.

Aetherische Oele.

Durch Destillation einer grofsen Anzahl von Pflanzenstoffen mit Wasser erhält man die ätherischen Oele; es sind diefs mehr oder weniger flüchtige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, welche mehrentheils den ganzen Geruch des Pflanzenstoffs besitzen, gewöhnlich farblos und zuweilen eigenthümlich gefärbt sind; sie sind leicht entzündlich, brennen mit stark leuchtender rufsender Flamme und erleiden durch die Einwirkung des Wassers und der Luft besondere Veränderungen.

Diesen Körpern ähnlich sind gewisse andere Verbindungen, die durch zerstörende Destillation von Pflanzen und Thiersubstanzen entweder für sich allein oder mit Zusatz von Kalk und starken Basen erzeugt werden; es sind diefs die sogenannten brenzlichen oder empyreumatischen Oele, die man ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften wegen zu dieser Klasse rechnet; die letzteren werden als Produkte der Zersetzung der Pflanzen- und Thierstoffe beschrieben werden.

Manche ätherische Oele finden sich fertig gebildet in Pflanzentheilen, wie in den Citronen- und Pomeranzenschalen, aus denen sie durch blofses Auspressen schon erhalten werden können, andere fliefsen aus Bäumen in Verbindung mit Harzen, als sogenannte *Balsame* aus. Es ist von andern flüchtigen Oelen bewiesen worden, dafs sie durch eine eigenthümliche Art von Umsetzung aus zwei oder mehreren nicht flüchtigen Materien erst beim Zusammenbringen der Pflanzenstoffe mit Wasser gebildet werden. Dahin gehören das ätherische Oel der bittern Mandeln und des Senfs und alle durch den Act der Gährung und Fäulnifs erzeugte flüchtige und ölartige riechende Materien. (Siehe Amygdalin.) Vollkommen geruchlose Pflanzen, z. B. das Kraut von *Centaurium minus*, geben, mit Wasser der Gährung überlassen, bei der Destillation durchdringend riechende ätherische Oele (Fuselöle); das ätherische Oel der *Spiraea ulmaria* kann mit allen seinen Eigenschaften durch einen Oxidationsprocefs aus Salicin künstlich gebildet werden, und durch Processe ähnlicher Art erhält man aus Stärke und Sägespänen, wenn sie mit Braunstein und Schwefelsäure der Destilla-

tion unterworfen werden, neben Kohlensäure und Ameisensäure stark riechende, den flüchtigen Oelen in allen ihren Eigenschaften vollkommen ähnliche Flüssigkeiten.

Bei vielen riechenden Pflanzenstoffen, wie bei den Lindenblüthen und Jasmin, kann man das riechende Princip mit fetten Oelen und Aether ausziehen; allein durch Destillation mit Wasser erhält man daraus kein Oel, entweder weil es durch Berührung mit Wasser in höherer Temperatur verändert wird, oder in Wasser so auflöslich ist, dafs seine Abscheidung nicht gelingt. Bei manchen, die zur letzteren Klasse gehören, läfst sich sehr häufig das ätherische Oel gewinnen, wenn das über den Pflanzenstoff abdestillirte Wasser mit Kochsalz gesättigt wird.

Sehr viele ätherische Oele enthalten feste kristallinische Verbindungen, sogenannte *Stearoptene*, in Auflösung, welche bei vielen, namentlich bei dem Lavendelöl und Baldrianöl, reiner *Camphor* sind; andere sind Gemenge von flüssigen, flüchtigen ölartigen Säuren mit indifferenten Oelen; manche enthalten Stickstoffverbindungen, wie Blausäure und Ammoniak.

Ihrem specifischen Gewichte nach unterscheidet man flüchtige Oele, welche im Wasser zu Boden sinken, *schwere*, von andern, die auf dem Wasser schwimmen, *leichte*, ätherische Oele.

Ihrer Zusammensetzung nach unterscheidet man sie in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige. Bei allen bis jetzt untersuchten sauerstofffreien ätherischen Oelen hat sich das merkwürdige Resultat herausgestellt, dafs sie einerlei Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff, ausdrückbar durch die empirische Formel $C_{10} H_{16}$, enthalten; sie besitzen bei sehr ungleichen Eigenschaften eine gleiche Zusammensetzung.

Unter den sauerstoffhaltigen Oelen hat man bis jetzt keine Beobachtungen gemacht, die sie mit einander in bestimmte Beziehungen bringen könnten; es sind diefs meistens Gemenge von mehreren Oelen, die sich, wenn sie sich einander gleich verhalten, nicht von einander trennen lassen, und wenn sie ungleich flüchtig sind, so gelingt es wohl, den minder flüchtigen Theil in reinem Zustande darzustellen, allein der flüchtigere Theil ist stets mit dem minder flüchtigen gemengt und die Kenntnifs seiner Zusammensetzung deshalb werthlos.

Alle ätherische Oele sind mischbar in jedem Verhältnifs mit Alkohol (wasserfreiem Weingeist), sie lösen sich in verdünntem um so leichter und in um so gröfserer Menge auf, je mehr Sauerstoff sie in chemischer Verbindung enthalten; sie lösen sich in geringer Menge im Wasser auf, dem sie ihren Geruch ertheilen (destillirte Wasser). Die über riechende Pflanzenstoffe destillirten Wasser werden, wenn sie fremde veränderliche Substanzen enthalten, leicht schleimig und verlieren ihren Geruch durch die Veränderung, welche das aufgelöste Oel erleidet; alle diese leicht veränderlichen destillirten Wasser werden in verschlossenen Gefäfsen haltbar, wenn sie frisch bereitet zum zweitenmale destillirt werden.

Der Geruch selbst, den die ätherischen Oele besitzen, scheint in einer ganz bestimmten Beziehung zu der Veränderung zu stehen, die sie im Allgemeinen durch Berührung mit Luft erfahren. Die meisten davon nehmen aus der Luft Sauerstoff auf, und diejenigen unter ihnen riechen am stärksten, welche sich am schnellsten oxidiren. Werden sauerstofffreie ätherische Oele über frischgebrannten Kalk im luftleeren Raume oder in einem Strome kohlensaurem Gas destillirt, so ist das Destillat vollkommen geruchlos, und es ist unmöglich in diesem Zustande Citronöl von Wachholderbeerenöl oder Terpentinöl zu unterscheiden; ein kurzes Aussetzen an die Luft, noch schneller ein Verbreiten auf Papier, macht sie augenblicklich stark riechend, aber das Oel wird in diesem Fall klebrig und harzähnlich. Hier scheint also der Act der Oxidation, wie beim Arsenik, den Geruch zu bedingen. In dem Grade als die Oele älter werden und öfterer mit Luft in Berührung kommen, werden sie dicker, zähe, terpentinähnlich, sie nehmen zuletzt alle Eigenschaften der Harze an. Viele indifferente Oele nehmen, der Luft ausgesetzt, eine saure Reaction an; die

hierbei entstehende Säure ist nur bei dem Zimmtöl und Bittermandeöl genau untersucht, sie ist Zimmtsäure oder Benzoesäure, bei andern Essigsäure (*Bizio*).

Es ist wahrscheinlich, dafs die Harze, die sich an der Luft durch Oxidation des Oels bilden, identisch sind mit den in den Balsamen enthaltenen Harzen, doch liegen hierüber keine Versuche vor.

Bei der Oxidation der ätherischen Oele an der Luft entsteht nach der Beobachtung von *Saussure* neben den erwähnten Produkten kohlensaures Gas.

Das Verharzen der Oele an der Luft beruht unzweifelhaft auf einer Sauerstoffaufnahme; ob dieser Sauerstoff geradezu an das Oel tritt, ob das Oel die Rolle eines Radikals spielt und das gebildete Harz also ein Oxid des Oels darstellt, diefs ist nicht wahrscheinlich. Es läfst sich im Gegentheile darthun, dafs die sauerstofffreien ätherischen Oele den Wasserstoff in zweierlei Zustand gebunden enthalten, wovon eine Portion mit grofser Leichtigkeit hinweggenommen werden kann, während die andere der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor und Iod einen starken Widerstand entgegensetzt.

Alle sauerstofffreien ätherischen Oele geben, mit Iod in Berührung, mit einer Art von Verpuffung, Wasserstoff an das Iod ab, und eine gewisse Menge Iod nimmt den Platz dieses ausgetretenen Wasserstoffs ein; in dieser neuen Verbindung, welche noch sehr reich an Wasserstoff ist, wird durch Hinzubringen von Iod kein Wasserstoff mehr abgeschieden. Aehnlich verhält sich Chlor und man kann hinzufügen der Sauerstoff, beide nehmen Wasserstoff hinweg und treten an seine Stelle, in der Art also, dafs die neu entstandenen Produkte, das Harz z. B., stets weniger Wasserstoff enthalten müssen als das Oel. Beim Erwärmen des Terpentin-, Rosmarin-, Lavendel- etc. Oels mit Kupferoxid und Bleihyperoxid entsteht eine lebhafte Reaction, unter Bildung von Wasser werden diese Oxide partiell desoxidirt; höhere Chlorverbindungen, wie Sublimat und Zinnchlorid, Antimonchlorür, werden zu niederen und letzteres oft bis zu Metall reducirt. Goldchlorid wird von allen sauerstofffreien Oelen zu Metall reducirt, mit sauerstoffhaltigen Oelen ist es hingegen mischbar ohne Veränderung.

Bei Berührung mit Salpetersäure werden die ätherischen Oele in harzartige Produkte verwandelt, welche sehr wenig untersucht sind; manche Oele brechen in Flamme aus, wenn sie mit rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemenge derselben mit Schwefelsäure gemischt werden. Mit mäfsig concentrirter Salpetersäure unter beständiger Erneuerung derselben gekocht, lösen sich die sauerstofffreien ätherischen Oele nach und nach auf und liefern eigenthümliche kristallisirbare Säuren, keine Oxalsäure. (s. Terpentinsäure S. 437.)

Die flüchtigen Oele lösen Phosphor und Schwefel, sie sind mischbar mit Schwefelkohlenstoff, mit Essigsäurehydrat und nehmen Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff in grofser Menge auf. Die Blausäure kann den Oelen durch Behandlung mit Quecksilberoxid nicht, mit Alkalien nur schwierig entzogen werden.

In dem Folgenden sind die einzelnen Oele und ihr Verhalten zu andern Körpern beschrieben, die Untersuchung derselben läfst noch vieles zu wünschen übrig, und es bedarf eines gründlichen Studiums ihrer Veränderungen durch oxidirende Substanzen, oder Chlor und Iod, um zu einer sicheren Erkenntnifs über ihre Constitution zu gelangen. Terpentin- und Citronöl sind z. B. beide ausdrückbar durch die Formel $C_{10} H_{16}$, das Citronöl kann seyn $C_{10} H_{14} + H_2$, das Terpentinöl $C_{20} H_{30} + H_2$, die Festsetzung dieser oder einer ähnlichen Constitution kann durch die Analyse nicht erwartet werden.

a) *Sauerstofffreie ätherische Oele.*

Terpentinöl (*Oleum* seu *Spiritus Terebinthinae*), wird erhalten durch Destillation des Terpentins, einer Art flüssigen Harzes (von verschiedenen Species aus dem Geschlechte *Pinus*), mit Wasser. Das im Handel vorkommende ist durch Einflufs der Luft immer etwas harzhaltig geworden. Um es rein zu erhalten, wird es mit Wasser nochmals destillirt, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. In diesem Zustande ist es wasserhell, sehr dünnflüssig, von durchdringendem balsamischem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Hat ein spec. Gewicht von 0,86—0,87. Das käufliche röthet stets Lackmus, das reinste rectificirte nicht. Es siedet bei 156°. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,764 (*Dumas*). In Wasser ist es sogut wie unlöslich, theilt diesem aber seinen Geruch mit. Bei langem Stehen in der Kälte scheidet sich bisweilen aus dem Terpentinöl ein festes Hydrat aus, welches auf $C_{10} H_{16}$ nach *Blanchet & Sell* 2 At. Wasser, nach *Dumas & Peligot* 3 At. Wasser enthält. Diese Substanz ist kristallinisch, schmilzt und sublimirt bei 150°; löst sich in 22 Th. kochendem Wasser und kristallisirt daraus beim Erkalten, da sie 200 Th. kalten Wassers zu ihrer Lösung bedarf. Alkohol löst sie sehr leicht, ebenso Essigsäure. Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit rother Färbung, Wasser scheidet sie aus der sauren Lösung ab, jedoch nicht unverändert. Alkalien wirken nicht darauf ein. Kalte Salpetersäure löst sie ohne Zersetzung. In grofser Menge soll dieses Terpentinölhydrat erhalten werden, wenn man das Oel mit Salpetersäure und Alkohol gemischt Monate lang stehen läfst. Der Antheil des Oeles, der mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung bildet, soll der das Hydrat liefernde seyn. (*Wiggers.*) In absolutem Alkohol und Aether ist das Terpentinöl sehr leicht löslich und läfst sich mit fetten Oelen in jedem Verhältnifs mischen. In 100 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. lösen sich nur 13½ Th. Man kann daher durch Waschen mit kleinen Mengen Weingeist dem nicht rectificirten Terpentinöl seinen Harzgehalt entziehen. Mit Salpetersäure oder mit Vitriolöl gemischt bräunt es sich stark unter Erhitzung; mit einem Gemisch beider Säuren zusammengebracht entzündet es sich. Chlor verbindet sich damit unter Wärmeentwickelung, wird wenig Oel in das Gas gebracht, so entzündet es sich; bei langsamer Einwirkung kann ein Viertel des Wasserstoffs des Oeles durch Chlor ausgeschieden und vertreten werden (Chlorcamphen von *Deville*). Auch Brom und Iod verbinden sich mit dem Terpentinöle, es löst die Hälfte seines Gewichts Schwefel, auch Phosphor, in der Hitze auf. Die Schwefelverbindung ist roth und dickflüssig, *Beguin's Schwefelrubin.*

Das reine Terpentinöl enthält keinen Sauerstoff. In 100 Th. besteht es aus 88,46 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff, was dem Verhältnifs $C_5 H_8$ entspricht.

Mit Chlorwasserstoffgas bildet das Terpentinöl zwei Verbindungen, die eine ist fest und kristallinisch, die andere flüssig. Durch Behandlung mit kohlensaurem Natron läfst sich die überschüssige, nicht chemisch gebundene Salzsäure leicht entfernen. Die gereinigte flüs-

sige Verbindung der Säure mit dem Oele ist unzersetzt destillirbar, farblos, in Alkohol und Aether löslich.

Treibt man die Dämpfe dieses Körpers durch ein mit Kalkerde gefülltes und so stark erhitztes Rohr, dafs sich nichts darin verdichtet, so bildet sich Chlorcalcium, und ein mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetztes Oel wird in der Vorlage verdichtet erhalten; es ist von *Blanchet & Sell* *Peucyl*, von *Soubeiran* und *Capitaine Peucylen*, von *Deville Terebiten* genannt worden, ist farblos und leichtflüssig, hat ein spec. Gew. von 0,86 und siedet bei 134°.

Die feste Verbindung der Salzsäure mit Terpentinöl, der sogenannte künstliche Camphor, ist von *Kindt* entdeckt worden. Er wird durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser, durch Sublimation mit kohlensaurer Kalkerde, Lösen in Alkohol und Fällung daraus durch Wasser gereinigt. Er ist weifs, durchscheinend, kristallinisch, schwimmt auf Wasser, schmeckt gewürzhaft, röthet das Lackmus nicht, löst sich nur unmerklich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxid nicht gefällt. Er sublimirt unzersetzt. Durch öfteres Sublimiren mit Kreide oder Bolus wird er theilweise zersetzt; wird er durch glühende Röhren geleitet, so giebt er brennbare mit Salzsäure gemischte Gase. Angezündet verbrennt er mit grüner Flamme unter Geruch nach Chlorwasserstoff. Diese Verbindung ist von *Houton-Labillardière*, *Oppermann*, *Blanchet & Sell* und *Dumas* mit vollkommen übereinstimmenden Resultaten analysirt worden und besteht darnach aus 70,20 Kohlenstoff, 10,01 Wasserstoff, 19,48 Chlor. Diesem procentischen Gehalte entspricht die Formel $C_{20} H_{34} Cl_2$.

Durch 10—12malige Destillation der alkoholischen Lösung über Kalkhydrat wird dem Terpentincamphor sein Salzsäuregehalt entzogen und er verwandelt sich in ein dem Terpentinöle (*Camphen* von *Dumas*) procentisch gleich zusammengesetztes, farbloses, dickliches, süfslich aromatisch schmeckendes Oel, von *Blanchet & Sell Dadyl*, von *Soubeiran* und *Capitaine Tereben*, von *Deville Camphiten* genannt. Sein spec. Gewicht ist 0,87. Es kocht bei 145°, ist ohne Wirkung auf Kalium, in Alkohol und Aether löslich. Mit Schwefelsäure verbindet es sich, von Salpetersäure und Kali wird es nicht verändert, mit Chlorwasserstoffgas bildet es wieder künstlichen Camphor.

Von *Soubeiran* und *Capitaine*, sowie von *Deville*, sind in neuester Zeit diese, sowie einige weitere Verbindungen des Camphen mit Chlor, Brom und Iod untersucht worden, wornach, sowie nach *Dumas* Versuchen, das *Camphen* als aus $C_{20} H_{32}$ bestehend betrachtet werden mufs.

Oxidationsprodukte des Terpentinöls durch Salpetersäure.

Beim Erwärmen von mäfsig concentrirter Salpetersäure mit Terpentinöl entsteht eine sehr heftige Einwirkung, es bildet sich eine harzartige Masse, die bei fortgesetzter Behandlung sich in der Säure völlig löst. Wird diese Auflösung mit Wasser vermischt, so trübt sie sich und es schlägt sich Harz nieder; wird die darüberstehende Flüssigkeit wieder abgedampft und mehrmals mit Wasser gefällt, so bleibt zuletzt ein harzfreies, scharf saures, intensiv bitteres Oxidationsprodukt des Oels, was in der Form von einer syrupartigen Flüssigkeit, sich selbst überlassen, zu einer kristallinischen Masse sich verdickt. Durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser sind die Kristalle leicht zu reinigen, sie sind sehr glänzend, besitzen die Form vierseitiger Nadeln mit schiefer Endfläche, schmelzen schwierig und zersetzen sich ohne Sublimation in höherer Temperatur. (*Bromeis.*)

Bromeis, der diesen kristallinischen Körper zuerst beobachtete und untersuchte, nennt ihn *Terpentinsäure*. Aufser mit Silberoxid ist keine Verbindung derselben bekannt. Die Analyse führte zur Formel $C_{14} H_{20} O_8$, oder $C_{14} H_{18} O_7 + aq$. Bemerkenswerth ist, dafs diese Säure Blei-, Kalk- und Silberauflösungen nicht fällt; sie bedarf einer genaueren Untersuchung.

Das Terpentinöl wird äufserlich, auch innerlich als Arzneimittel gebraucht, kommt als Ingredienz zu verschiedenen Zusammensetzungen, dient als Lösungsmittel von Fetten, Harzen u. s. w., zu Firnissen. — Der *reine* künstliche Camphor ist nicht officinell. Aber der *Liquor antarthriticus Pottii*, welcher durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Terpentinöl und Kochsalz, dem vorsichtig ½ Wasser zugesetzt wurde, erhalten wird, ist eine solche Verbindung im unreinen Zustande. — Eine Verbindung von *Terpentinöl* und *Thieröl* ist unter dem Namen *Chabertsöl* gebräuchlich. Man erhält es, indem 1 Theil Hirschhornöl mit 2 Theilen Terpentinöl vermischt und von dem Gemische nach 4 bis 6 Tagen ¾ überdestillirt werden. Ein farbloses, zuweilen rothes Oel von widerlichem Geruch und Geschmack. Wird gegen den Bandwurm gebraucht.

Kienöl (*Ol. Pini rubrum*) erhält man durch Destillation aus dem Rückstand beim Auspressen des gelben Harzes oder des hellen Theers. — Ein hellrothbraunes, dünnflüssiges Oel von starkem Terpentin- und zugleich brenzlichem Geruch. — Ist ein Gemische von Terpentinöl und brenzlichem Holzöl. — Wird äufserlich angewendet; dient auch zu Firnissen.

Tannenzapfenöl, auch *Krammholzöl* genannt (*Ol. templinum*), durch Destillation aus den Tannenzapfen zu erhalten; soll auch durch Destillation aus den feinsten Zweiglein der *Zwergfichte* (*Pinus Pumilio Haenke*) erhalten werden. — Ein häufig bräunliches oder grünliches, im reinsten Zustande aber wasserhelles, sehr dünnflüssiges Oel von starkem balsamischen, sehr feinem Terpentin-Geruch, zugleich aromatisch citronen- und und pomeranzen-ähnlich riechend! Ist nach *Blanchet & Sell ganz so wie Terpentinöl zusammengesetzt.* — Wird wie Terpentinöl angewendet. Nicht selten erhält man dieses dafür.

Wachholderöl. Aus den Beeren (*Ol. baccarum juniperi*) von *Juniperus communis L.* durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Man soll aus den unreifen Beeren mehr (aus 8 Pfund Beeren 2 Unzen) Oel erhalten, als aus den reifen (aus ebensoviel nur ¼ Unze); *Blanchet & Sell.* Das erstere enthält ein flüchtigeres bei 155° siedendes und ein weniger flüchtiges, dessen Kochpunkt bei 205° liegt, aus welchem allein das Oel der reifen Beeren besteht. Das *flüchtigere* Oel ist farblos, riecht nach Wachholder und Fichtenreisern. Mit Salzwasser geschüttelt setzt sich eine kristallinische Substanz daraus ab, wahrscheinlich ein Hydrat des Oels. **Das Oel hat ein spec. Gewicht von 0,839, löst sich in Alkohol von 0,85 nur wenig; mit absolutem Alkohol mischt es sich zu gleichen Theilen, scheidet sich aber bei Zusatz von mehr Alkohol. Mit wasserfreiem Aether mischt es sich in jedem Verhältnifs.**

Das *weniger flüchtige* Oel kann nicht farblos erhalten werden; sein spec. Gew. ist = 0,878; löst sich wenig in Alkohol von 0,85, bedarf 8 Th. wasserfreien Alkohols zur Auflösung; mischt sich mit reinem Aether in jedem Verhältnifs. Kalium wird darin nicht verändert. Wird das mit dem Oel zugleich überdestillirte Wasser mit kaustischem Kali versetzt, so entsteht eine kristallinische Substanz, wahrscheinlich ein Hydrat. Auch durch Stehenlassen über Wasser bildet sich dieser Körper sehr leicht.

Das flüchtigere Oel wurde von *Blanchet* und *Sell* vollkommen gleich mit dem Terpentinöl zusammengesetzt gefunden. Auch fanden *Soubeiran* und *Capitaine* das spec. Gewicht des Dampfes beider gleich 0,85. Mit salzsaurem Gas giebt es nur eine flüssige Verbindung, deren Analyse 66,16 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff, 24,60 Chlor gab, was zu der Formel $C_{11} H_{26} Cl_2$ führt. Das Radikal dieser Verbindung nennen sie *Juniperilen.*

Eine kleine Beimischung von Wachholderöl zum Branntwein bildet den *Genièvre* oder *Gin* der Engländer. Als harntreibendes Mittel wird es in der Medicin angewendet und ertheilt dem Harn einen Veilchengeruch. Eine

Verfälschung mit Terpentinöl läfst sich durch das geringere spec. Gewicht erkennen. Durch Destillation des frischen Holzes mit Wasser wird ein dem aus den Beeren erhaltenen ganz gleiches Oel (*Ol. ligni juniperi*) gewonnen.

Das *brenzliche Wachholderholzöl, Kaddigöl, Kadeöl* (*Ol. juniperi empyreumaticum*), wird durch trockene Destillation des harzigen Wachholderholzes und anderer Juniperusarten erhalten. — Ein dunkelbraunes, etwas dickflüssiges Oel, von wachholderähnlichem und zugleich brenzlichem Geruch. Ist ein Gemische von ätherischem und brenzlichem Oel. — Wird äufserlich angewendet gegen Rheumatismus, Hautausschläge, vorzüglich gegen Schafraude.

Sevenbaum- oder *Sadebaum-Oel* (*Ol. Sabinae*), von *Juniperus Sabina L.* aus den Beeren. Fast wasserhelles, dünnflüssiges Oel, von widrigem Geruch und bitterscharfem harzigem Geschmack. Es ist dem Terpentinöl analog zusammengesetzt (*Dumas*), röthet nicht Lackmus und verpufft rasch mit Iod. Sein spec. Gew. ist = 0,915. In der Medicin wird es als Diureticum angewandt. Keine andere Pflanze enthält eine so grofse Menge ätherischen Oeles.

Elemiöl, aus dem Harze von *Amyris elemifera* und *ceylanica* durch Destillation mit Wasser. Nach *Bonastre* enthält das Harz 12,5 Procent, *Stenhouse* erhielt nur 3½ Procent Oel. Es ist farblos, von angenehmem, dem Harz ähnlichen Geruch und scharfem Geschmack. Es siedet bei 166° und sein spec. Gew. ist 0,852. Es brennt mit rufsender Flamme, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in schwachem Weingeist, und mischbar mit wasserfreiem Alkohol und Aether. Kalium bleibt unverändert darin; durch Aetzkali wird das Oel verharzt. Iod erhitzt sich sehr heftig damit; durch salzsaures Gas wird es braun, ohne künstlichen Camphor zu bilden. Durch Salpetersäure wird es braungelb gefärbt; beim Erhitzen explodirt das Gemenge und es erzeugt sich eine harzartige Materie. Schwefelsäure färbt es in der Kälte schön roth, in der Wärme tritt Verkohlung ein. Die Analyse des Oels gab 87,93—87,72 Kohlenstoff und 11,69—11,73 Wasserstoff, was sehr gut mit dem Verhältnifs C_5 H_8 übereinstimmt; es ist dieses Oel folglich dem Terpentinöl analog zusammengesetzt. (*Stenhouse.*)

Storaxöl, aus *Storax liquida* durch Destillation mit Wasser. Zuerst von *Bonastre* beschrieben, später von *Simon* untersucht. Er destillirt 2 Th. Storax mit 1,5 Th. kristallisirtem kohlensaurem Natron und 15 Th. Wasser, giebt aber an, dafs man ohne Zusatz von Natron ebensoviel ätherisches Oel erhält, dessen Quantität sehr nach der Frische und Qualität des Storax wechselt, so dafs er von 1 ℔ desselben bisweilen ½, oft nur ⅒ Loth erhielt. Das Oel ist im frischdestillirten Zustande wasserhell, besitzt den Geruch des Storax, löst sich in Alkohol und Aether und bricht sehr stark die Lichtstrahlen. Nach mehreren Monaten verdickt es sich an der Luft zu einer gallertartigen Masse, die in Alkohol, Aether und Terpentinöl nicht mehr löslich und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. *Simon* nennt das flüchtige Oel *Styrol*, und es besteht nach mehreren Analysen von *Marchand* aus 92,46 Kohlenstoff und 7,54 Wasserstoff, wornach es in seiner Zusammensetzung mit dem Benzin übereinstimmt. Die durch Oxidation an der Luft entstandene zähe Masse nennt *Simon* Styroloxid. — Salpetersäure verharzt beim Erwärmen das Styrol. Wird das erhaltene, von anhängender Salpetersäure durch Waschen mit Wasser befreite Harz mit Wasser destillirt, so erhält man ein dem Zimmt ähnlich riechendes, sehr scharfes Oel, welches die Haut wie Senföl stark reizt und röthet. Beim Abkühlen kristallisirt es. Man erhält es durch nochmaliges Lösen in heifsem Weingeist in ausgezeichnet schönen Kristallen, welche rhombische Prismen sind, die durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten als Tafeln erscheinen. *Simon* nennt dieses Produkt, welches nur aus dem *Styrol*, nicht aber aus dem *Styroloxid* erhalten werden kann, *Nitrostyrol*. Es bildet sich zu gleicher Zeit Benzoesäure und Blausäure.

Citronenöl (*Ol. Citri*). Aus der Fruchtschale von *Citrus medica*

durch Pressen oder Zerreifsen der Oberhaut, indem die Früchte auf mit feinen Stacheln besetzten Brettchen gerollt werden, zu erhalten. Bisweilen wird es auch durch Destillation mit Wasser gereinigt. Zur Reinigung wird es wie Terpentinöl rectificirt. Wie es im Handel vorkommt, ist es meistens gelblich, häufig trübe. Rectificirt ist es wasserhell, dünnflüssig, von starkem angenehmem Citronengeruch und scharfem, gewürzhaftem Geschmack. Der erste Theil des Oeles destillirt bei 165° und hat ein spec. Gewicht von 0,848; die letzteren Theile sieden erst bei 175° und darüber und haben ein spec. Gew. von mehr als 0,85. Die Dichtigkeit des Dampfes eines Oeles von 0,84 spec. Gew. wurde = 4,87—4,81 gefunden (*Soubeiran* und *Capitaine*). Es enthält nach *Blanchet* und *Sell* 87,93 Kohlenstoff und 11,57 Wasserstoff, was genau dem Verhältnifs $C_{10} H_{16}$ entspricht. Gegen Reagentien verhält sich das Citronenöl dem Terpentinöl sehr ähnlich. Auf Lackmus reagirt es nicht sauer. Mit Salzsäure bildet es ebenfalls zwei Verbindungen, wovon die eine fest, die andere flüssig ist. Der künstliche Citronencamphor unterscheidet sich nur dadurch von dem Terpentincamphor, dafs er auf die gleiche Menge Kohlenstoff und Wasserstoff doppelt so viel Chlorwasserstoff enthält. Er schmilzt bei 45°, sublimirt bei 50°. Bei höherer Temperatur wird er partiell zerlegt. Ueber bis 180° erhitztes Kalkhydrat geleitet giebt er ein flüssiges, mit dem Citronenöl gleich zusammengesetztes Oel, welches von *Blanchet* und *Sell Citronyl*, von *Capitaine* und *Soubeiran* und *Dumas Citren* genannt wird. Sein spec. Gew. ist = 0,847; es siedet constant bei 165° und die Dampfdichte wurde = 4,73 gefunden. — Die flüssige, durch Abkühlen bis zu —10° von dem Camphor getrennte Verbindung ist mit diesem gleich zusammengesetzt (*Blanchet* und *Sell*) und giebt in Dampfform über Kalkhydrat geleitet ein flüchtiges, bei 168—175° siedendes Oel von 0,88 spec. Gew. — *Soubeiran* und *Capitaine* fanden die Dampfdichte = 5,08 und nennen es *Citrilen*, *Blanchet* und *Sell Citryl*. — Mit Iod verpufft das Citronenöl eben so rasch wie Terpentinöl. — Das im Handel vorkommende *Cedröl* (*Ol de Cedro*), sowie das *Cedraöl* (*Ol de Cedrat*) unterscheiden sich beide nur durch einen weniger angenehmen Geruch von dem Citronenöl.

Pomeranzenschalenöl (*Ol. cort. Aurantiorum*). Aus den Fruchtschalen der Pomeranzen (*Citrus Aurantium*). Durch Auspressen und Destillation erhalten, wird es auch *Ol Portugallo* genannt. Dem Citronenöl ist es sehr ähnlich, besonders nur durch den Geruch verschieden. Es hat ein spec. Gew. von 0,835 und beginnt bei 180° zu sieden. Mit Chlorwasserstoffgas giebt es dem Citronenöl vollkommen analoge Produkte. Seine Zusammensetzung ist ebenfalls dieselbe. (*Soubeiran* und *Capitaine*.)

Pomeranzenblüthenöl, *Orange-* oder *Neroli-Oel* (*Ol. flor. Aurantiorum*, *Ol.* seu *Essentia Naphae* seu *Neroli*). Wird durch Destillation der frischen oder eingesalzenen Blüthen mit Wasser erhalten. Frisch destillirt ist es fast farblos, röthet sich jedoch sehr bald am Lichte. Das officinelle Pomeranzenblüthenwasser (*Aq. Naphae*) ist entweder das bei der Destillation des Oeles mit übergegangene Wasser, oder man bereitet es durch Lösung des Oeles in Wasser. Das Oel besteht nach *Soubeiran* aus einem in Wasser sehr löslichen, welches am angenehmsten riecht und in grofser Menge in dem destillirten Wasser enthalten ist, und aus einem zweiten, welches fast allein in dem Oele sich findet und in Wasser kaum löslich ist. Ersteres wird durch Schwefelsäure geröthet. Hierauf hat *Le Roy* eine Methode zur Unterscheidung der verschieden bereiteten, wässerigen Lösungen gegründet. Nach *Boullay* und *Plisson* kann durch Lösung des Neroliöles in möglichst wenig Alkohol von 90 p. c. ein Stearopten abgeschieden werden, welches bei 50° schmilzt, in Wasser unlöslich, nur in

absolutem, siedendem Alkohol etwas, in Aether aber leichtlöslich ist. Nach *Henry* und *Plisson's* Analyse soll dieser Körper 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff und 1,15 Sauerstoff enthalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Sauerstoffgehalt nicht eigentlich zu der Zusammensetzung der Substanz gehöre. Salpetersäure färbt das Neroliöl gelb und braun und zerstört den Geruch; ebenso Vitriolöl. Nach *Döbereiner* bildet es in Berührung mit Platinschwarz und Luft eine Säure.

Unter dem Namen *Ol. Neroli bigara* erhält man das aus den Früchten von *Citrus bigara* bereitete Oel. *Huile des petites graines* ist aus den Blättern und unreifen Pomeranzen dargestellt und riecht weit weniger angenehm als das Pomeranzenblüthenöl, welches damit verfälscht werden soll, was überhaupt bei diesem kostspieligen Oele nicht selten ist.

Copaivabalsamöl (*Ol. Bals. Copaivae*), wird aus Copaivabalsam (aus *Copaivera multijuga Mart.*) durch Destillation mit Wasser, welches 6—8mal mit dem Rückstande cohobirt werden mufs, um alles Oel zu gewinnen, erhalten. Auch soll man das Oel aus dem Balsam scheiden können, wenn man ihn mit gleichen Theilen Alkohol von 0,836 spec. Gew. stark schüttelt, dann mit Kalilauge mischt und stehen läfst, wo sich das Oel allmählig absondert (*Ader*). Ferner kann das Oel durch Destillation des Balsams für sich erhalten werden, wo es sich jedoch erst bei 260—275° verflüchtigt (*Durand*). Es ist wasserklar, riecht wie der Balsam. Frisch destillirt ist sein spec. Gew. = 0,91, durch den Einflufs der Luft steigt es auf 0,96. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 4 Th. zur Lösung. Kalium oxidirt sich nicht darin (*Gerber*). *Blanchet* erhielt das Oel durch Destillation mit Wasser, wobei 1 Th. Oel und 32 Th. Wasser übergingen. Durch Chlorcalcium wurde es entwässert und dann für sich rectificirt; es hatte ein spec. Gew. von 0,878, kochte bei 245°, bedurfte 25—30 Th. Alkohols von 0,85 spec. Gew. und nur 2½ Th. wasserfreien Alkohols zur Lösung. Mischt sich mit weingeistfreiem Aether in jedem Verhältnifs. Löst Iod ohne Verpuffung, indem es sich braunroth färbt. Gegen Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich dem Terpentinöl ähnlich. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es, wobei ein kristallinischer, anfangs gelber, dann blauer, zuletzt grüner Körper entsteht. Mit Salzsäure bildet es einen Camphor, der gleich zusammengesetzt mit dem Citronenölcamphor ist und wie dieser aus $C_{10} H_{18} Cl_2$ besteht (*Blanchet*). Das Radikal dieser Verbindung konnte nicht dargestellt werden, da es bei der zur Zersetzung des Camphors nöthigen Temperatur selbst zersetzt wird. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung bildet sich zwar auch hier, konnte aber nicht isolirt werden (*Soubeiran* und *Capitaine*). Wird der Camphor mit Schwefelblei destillirt, so erhält man ein knoblauchähnlich riechendes öliges Produkt. — In neuerer Zeit wird das Oel, sowohl das durch Destillation, wie das nach *Ader* durch Alkohol und Kalilauge aus dem Balsam erhaltene, in der Medicin angewandt.

Pfefferöl. Durch Destillation von Pfeffer (*Piper nigrum L.*) mit Wasser. Es ist farblos, sehr flüssig, von 3,864 spec. Gew. Der Siedepunkt ist constant bei 167,5°, hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Terpentinöl, und die Dampfdichte wurde von *Soubeiran* und *Capitaine* = 4,73 gefunden. Salzsaures Gas wird in grofser Menge davon absorbirt, ohne eine kristallinische Verbindung zu bilden. Dieses Produkt gab bei der Analyse 62,88 Kohlenstoff, 8,79 Wasserstoff, 28,32 Chlor, was aber zu keiner zulässigen theoretischen Formel führt.

Cubebenöl. Wird durch Destillation von Cubeben (die Frucht von *Piper Cubeba*) erhalten. Es ist farblos, schmeckt gewürzhaft, camphorartig, nicht bitter, riecht aromatisch und verdickt sich an der Luft, ohne an Geruch zu verlieren. Es ist klebrig, von 0,929 spec. Gew. Der Siedepunkt ist zwischen 250—260°; es ist für sich nicht unzersetzt destillirbar. Selbst über Chlorcalciumlauge aufbewahrt enthält es ein dadurch nicht zersetzbares Hydrat. Mit salzsaurem Gas giebt es einen kristallisirten Camphor, der geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser leicht löslich ist und bei 131° schmilzt. Seine Zusammensetzung ist 65,16 Kohlenstoff,

9,32 Wasserstoff, 25,52 Chlor, was der Formel $C_{15} H_{26} Cl_2$ entspricht. Hiernach betrachten *Soubeiran* und *Capitaine* das Oel selbst als aus $C_{15} H_{24}$ bestehend.

b) *Sauerstoffhaltige ätherische Oele.*

Bittermandelöl* (*Ol. destill. Amygdal. amar.*). *Blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff. Aus den Fruchtkernen von *Amygdalus commun. var. amara L.* Man befreit die zerstofsenen bittern Mandeln durch Pressen, ohne Anwendung von Wärme, von dem gröfsten Theil des fetten Oels, rührt dann die Masse mit kaltem Wasser an und läfst sie 12—24 Stunden damit stehen. Hierauf setzt man mehr Wasser zu und destillirt, oder noch besser wird Wasserdampf so lange durch die mit kaltem Wasser digerirte Masse geleitet, bis die übergehende Flüssigkeit kein Oel mehr enthält. Hierdurch wird die Gefahr des Anbrennens und des Uebersteigens der Masse am sichersten vermieden. Das zuerst übergehende Wasser ist klar und enthält viel Oel gelöst, später geht das Wasser milchig über; sobald es wieder klar destillirt unterbricht man die Operation, da dann kein Oel mehr erhalten wird. Wird die zuerst erhaltene klare Flüssigkeit, nachdem man das daraus abgesetzte Oel getrennt hat, mit der trüben Flüssigkeit gemengt, so klärt sich diese, indem sich das in ihr suspendirte Oel löst. Daher mufs das klare Wasser nochmals rectificirt werden. Das zuerst übergehende enthält sämmtliches Oel, dessen Menge fast eben so grofs ist wie die zuerst erhaltene. Das Bittermandelöl ist gewöhnlich goldgelb, schwerer als Wasser, von starkem, angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Wegen seines Blausäuregehaltes ist es sehr giftig. Durch Wasser kann ihm die Blausäure nicht entzogen werden, wohl aber durch kaustisches Kali. Salpetersaures Silberoxid fällt nicht sogleich Cyansilber, sondern allmählig. Wird aber salpetersaures Silberoxid-Ammoniak zugesetzt und das Gemenge nachher durch Salpetersäure sauer gemacht, so schlägt sich der ganze Blausäuregehalt sogleich als Cyansilber nieder. (Siehe Benzoylwasserstoff und Bittermandelwasser, S. 71 u. 82.)

Kirschlorbeeröl (*Ol. Lauro-Cerasi*). Von *Prunus Laurocerasus L.* aus den frischen Blättern durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Hellgelbes, mit der Zeit bräunlich, zuweilen schön purpurviolett werdendes Oel. Durch Wasser verschwindet diese Färbung bisweilen wieder und tritt wieder ein. Es ist von etwas dicklicher Consistenz, riecht wie Bittermandelöl und verhält sich überhaupt diesem ganz gleich.

Pfirsichblätter- und *Pfirsichkernöl* (*Ol. foliorum et nucleorum Persicorum*). Aus den jungen, im Juli gesammelten Zweigen und den Fruchtkernen von *Persica vulg. Mill.* (*Amygdalus Persica L.*). Den vorhergehenden sehr ähnlich. Ganz gleich, nur von etwas weniger angenehmem Geruch ist das Oel der *Ahlkirschenrinden* (*Ol. Corticis pruni padi*). Auch aus den Blättern dieses Baumes erhält man solches Oel, ebenso aus andern Gattungen von *Prunus* und *Amygdalus;* nach *Grafsmann* liefert es auch die Wurzel von *Pyrus* seu *Sorbus aucuparia* und nach *Gerber* die Rinde von *Rhamnus frangula.*

Spiraeaöl, s. S. 90.

***Zimmtöl* (*Ol. Cinnamomi*).** Es giebt zweierlei: *Ceylanisches Zimmtöl* (*Ol. Cinnamomi ceylanici*), von *Persea* (*Laurus*) *Cinnamomum*, und *gemeines Zimmtöl* (*Ol. Cassiae cinnamomeae*), von *Persea* (*Laurus*) *Cassia.* Beide sind frisch hellgelb, bräunen sich jedoch bald an der Luft, schmekken angenehm, süfslich, sehr aromatisch, das gemeine etwas weniger fein; beide haben eine sehr stark lichtbrechende und

farbenzerstreuende Kraft, ein spec. Gewicht von 1,03—1,09. (Weitere Eigenschaften siehe Cinnamyl und Zimmtöl, S. 92 u. f.) *Mulder* hat in der neuesten Zeit eine sehr umfassende Untersuchung der Oele der verschiedenen Zimmtsorten, der Cassienrinde und der sogenannten Cassienblüthen geliefert, die, obwohl in ihren physikalischen Eigenschaften nicht ganz gleich, doch vollkommen dasselbe chemische Verhalten und identische Zusammensetzung zeigen. Er fand, dafs sie 81,93 Kohlenstoff, 7,23 Wasserstoff und 10,84 Sauerstoff enthalten, was sehr genau mit der Formel $C_{20} H_{22} O_2$ stimmt. Diefs ist jedoch nur die Zusammensetzung der ganz frischen Oele, denn an der Luft absorbiren sie sehr rasch Sauerstoff, es bildet sich Zimmtsäure, zwei Harze und Wasser. — Wird lange der Luft ausgesetztes Oel destillirt, so erhält man kein Oel mehr von obiger Zusammensetzung, sondern ein an Sauerstoff reicheres Produkt, in der Retorte bleibt Zimmtsäure und die beiden Harze mit der Kochsalzlösung gemischt zurück. *Mulder* nennt das eine Harz *Alphaharz*. Es ist schön rothbraun, durchsichtig, brüchig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 60°. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt, Salzsäure löst es nicht auf, von Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt, siedende Kalilauge löst es langsam auf, Ammoniak nicht. In Terpentinöl und Olivenöl ist es mit rother Farbe löslich. Es enthält 79,52 Kohlenstoff, 6,40 Wasserstoff, 14,08 Sauerstoff, was der Formel $C_{15} H_{15} O_2$ entspricht. Dieses Harz ist in kaltem Alkohol leicht löslich und bleibt daher in Auflösung, während das zweite, *Betaharz* genannt, in kaltem Alkohol fast unlöslich, sich niederschlägt. Diefs letztere ist in Aether und kochendem Alkohol leichtlöslich, hat ein geringeres spec. Gewicht als Wasser, schmilzt bei 145° zu einem rothbraunen Harze, dessen Pulver gelb ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, Wasser schlägt es aus dieser Lösung unverändert nieder. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme entfärbt und zersetzt. Aetzkali löst kaum eine Spur davon, Ammoniak nichts. Seine Lösung in kochendem Alkohol wird durch kochende alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt, beim Erkalten fällt bleifreies Harz heraus. Es ist also ein indifferentes Harz. Es enthält 84,76 Kohlenstoff, 6,08 Wasserstoff, 9,16 Sauerstoff, was der Formel $C_{12} H_{10} O$ entspricht. Betrachtet man die Zusammensetzung der Zimmtsäure und der beiden ebenbeschriebenen Harze, so erklärt sich ihre Bildung aus dem Zimmtöle durch Aufnahme von Sauerstoff sehr einfach:

1 At. Zimmtsäure	=	18C + 14H + 3O
1 At. Betaharz	=	12C + 10H + 1O
2 At. Alphaharz	=	30C + 30H + 4O
6 At. Wasser	=	12H + 6O
		60C + 66H + 14O =

3 At. Zimmtöl = 3(20C + 22H + 2O) + 8 At. Sauerstoff, die aus der Atmosphäre aufgenommen wurden.

Durch Einwirkung von *Salzsäuregas* auf Zimmt- und Cassienöl werden diese zersetzt; es bilden sich zwei Harze, deren eines in kaltem Alkohol fast unlöslich, das andere leicht löslich ist, ferner ein nicht näher untersuchtes, sehr flüchtiges Oel und Wasser. Das in Alkohol wenig lösliche Harz ist leichtlöslich in Aether, dunkelbraun, sehr brüchig, schmilzt bei 160°. Schwefelsäure löst es bei 50° mit dunkelrother Farbe; Salzsäure greift es nicht an; Salpetersäure zersetzt es. Kali und Ammoniak lösen es nicht auf, wohl aber Terpentinöl und Olivenöl. Es enthält 88,19 Kohlenstoff, 5,76 Wasserstoff und 6,05 Sauerstoff, was der Formel $C_{20} H_{16} O$ entspricht.

Das in Alkohol lösliche Harz schmilzt bei 85°, ist rothbraun, sehr brüchig, in kaltem Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl löslich, unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak und Salzsäure. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit violetter Farbe, heifse Salpetersäure zersetzt es. Es enthält 85,88 Kohlenstoff, 6,25 Wasserstoff, 7,87 Sauerstoff, was der Formel $C_{14} H_{12} O$ entspricht. Durch *concentrirte Schwe-*

felsäure erhält man aus dem Zimmtöle ebenfalls zwei Harze, deren eins in Alkohol löslich ist, bei 90° schmilzt, von kaltem Alkohol, Aether, Terpentin- und Olivenöl gelöst wird, ebenso von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und daraus durch Wasser farblos fällbar ist. Salpetersäure zersetzt es nur langsam beim Sieden. Salzsäure, Ammoniak und Kali lösen es nicht. Es enthält 85,56 Kohlenstoff, 7,20 Wasserstoff, 7,24 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{15} H_{13} O$ berechnet. Das zweite, durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstandene Harz ist selbst in siedendem Alkohol unlöslich, bildet ein orangefarbenes, noch nicht bei 300° schmelzendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak und Salzsäure, leichtlöslich in Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Salpetersäure zersetzt es beim Sieden ohne es zu lösen. Es enthält in 100 Th. 88,60 Kohlenstoff, 7,22 Wasserstoff und 4,18 Sauerstoff, was mit den nach der Formel $C_{30} H_{30} O$ berechneten Zahlen sehr gut übereinstimmt.

Hiernach erklärt sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zimmt- und Cassienöl sehr leicht, denn:

2 At. des in Alkohol löslichen Harzes	$= 30C + 30H + 2O$
1 At. des in Alkohol unlöslichen Harzes	$= 30C + 30H + O$
3 At. Zimmtöl minus 3 At. Wasser	$= 60C + 60H + 3O$

Es hat sonach die Schwefelsäure jedem Atome Oel 1 At. Wasser entzogen und $C_{20} H_{20} O$ ist in zwei Harze, welche sich nur durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden, zerfallen. — Wenn in *concentrirte Salpetersäure* in der Kälte frisches Zimmtöl getropft wird, so bildet sich nach einigen Augenblicken eine kristallinische gelbe Masse. Durch Pressen derselben zwischen Fliefspapier wird sie von überschüssiger Säure und einem rothen öligen Körper befreit. Sie erscheint dann weifs und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure 57,84 Kohlenstoff, 4,98 Wasserstoff, 6,96 Stickstoff, 30,22 Sauerstoff, was der Formel $C_{18} H_{18} N_2 O_7$ entspricht. Diese Verbindung ist in wasserfreiem Alkohol und Aether löslich, durch Wasser und selbst an feuchter Luft zersetzt sie sich. Kali und Ammoniak scheiden ein orangegelbes Oel ab. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die durch Wasser milchig wird und Zimmtsäure abscheidet. Salzsäure löst die Verbindung. Wasser scheidet ein farbloses Oel ab, welches, mit Wasser destillirt und getrocknet, eine der Formel $C_{18} H_{16} O_2$ entsprechende Zusammensetzung hat. — Der von dem Papier eingesogene rothe Körper kann durch vollkommen wasserfreien Aether und Alkohol daraus ausgezogen werden, durch Wasser wird er aber sogleich zersetzt und ein nach der Formel $C_{15} H_{14} O_2$ zusammengesetztes Oel abgeschieden.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmtöl kann man sich nach diesen Angaben leicht Rechenschaft geben. Das Zimmtöl $C_{20} H_{22} O_2$ verliert $C_2 H_4$ und verbindet sich mit $N_2 O_5$ zu $C_{18} H_{18} N_2 O_7$, eine Verbindung, deren rationelle Zusammensetzung sich wohl am besten durch die Formel $C_{18} H_{16} O_3 + N_2 O_5 + H_2 O$ ausdrücken läfst, da sich dann ihre Zersetzung durch Wasser, sowie die Bildung der Zimmtsäure in der schwefelsauren Lösung leicht erklärt. — Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtöl bildet sich ein flüchtiges, nicht näher untersuchtes Oel und ein gelbes Harz, welches mit dem durch Salzsäure erzeugten, in Alkohol unlöslichen, identisch ist. (*Mulder.*)

Nelkenöl (*Ol. Caryophyllorum*). Aus den noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus L.* Fast farbloses, mit der Zeit gelb und braun werdendes, etwas dickflüssiges Oel, riecht sehr durchdringend, schmeckt feurig gewürzhaft, reagirt sauer; spec. Gew. 1,055. Es ist eins der am wenigsten flüchtigen, ätherischen Oele und schwer überzudestilliren. Es löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Es erstarrt nicht bei —18 bis 20°. (Weitere Eigenschaften siehe Nelkensäure S. 336 u. f.)

Sassafrasöl (*Ol. Sassafras*). Von *Persea* oder *Laurus Sassafras*. Frisch farbloses, mit der Zeit gelb und bräunlich werdendes Oel, von angenehm fenchelartigem Geruch und scharfem gewürzhaftem Geschmack. Spec. Gew. = 1,08—1,09. Nach *Bonastre* soll es durch Wasser in zwei Oele geschieden werden, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. Oft ist jedoch das erstere nur Terpentinöl, mit dem es sehr häufig verfälscht vorkommt. Von Salpetersäure wird es scharlachroth, in der Wärme bildet sich Kleesäure. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es heftiger als die meisten andern flüchtigen Oele. Mit Alkalien verbindet es sich nicht. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Durch Chlor wird es dicklich, weifs und undurchsichtig. Beim Aufbewahren setzt es viel Stearopten ab, welches schön kristallisirt, wie das flüssige Oel schmeckt, bei der Wärme der Hand schmilzt und sich unzersetzt verflüchtigt. In Wasser ist es unbedeutend löslich, aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Wasser nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Concentrirte Salpetersäure bildet damit eine rothe, ölige Flüssigkeit, aus der sich ein braunes Harz absetzt. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Kalilauge wird es selbst in der Wärme nicht gelöst. Es riecht wie das Oel und wird durch längere Berührung mit der Luft wieder flüssig, wornach es selbst bei —4° nicht erstarrt.

Lorbeeröl (*Ol. laurinum aethereum*). Aus den Lorbeern (von *Laurus nobilis*) durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Schmutzigweifses, dickflüssiges Oel von starkem Geruch und bitterm Geschmack. Es erstarrt schon über 0°. Es hat ein spec. Gew. = 0,914. Durch Rectification erhält man daraus ein leichtflüchtiges Oel von 0,857 spec. Gew. und ein schwerflüchtiges von 0,885 spec. Gew.; in der Retorte bleibt eine zähe braune Masse zurück. Beide enthalten 81,7—81,6 Kohlenstoff, 11,6—11,7 Wasserstoff und 6,7—6,6 Sauerstoff. Ein frisch mit Wasser destillirtes, sowie ein über Kali rectificirtes gaben bei der Analyse 83,1—83,7 Kohlenstoff, 11,2—11,6 Wasserstoff, 5,7—4,7 Sauerstoff. *Brandes* stellt hiernach für das flüchtige Lorbeeröl die Formel $C_{20} H_{32} O$ auf, die mit der des Camphoröls identisch ist. Der harzige Rückstand der Destillation enthält nur 73 p. c. Kohlenstoff.

Laurin wird erhalten durch Ausziehen der Lorbeern mit heifsem Alkohol, den man dann zum gröfsten Theil abdestillirt, und beim Erkalten kristallisirt das Laurin aus der übrigbleibenden Flüssigkeit in Octaedern mit rhombischer Basis mit Winkeln von 120° und 60°. Es schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr wenig, in kochendem Alkohol und in Aether leichtlöslich und schiefst daraus in spröden, zwischen den Zähnen knirschenden, harten Nadeln an. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. In höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst gelb, dann roth. In kalter Salpetersäure wird es flüssig und schwimmt wie ein Oel obenauf.

Culilabanöl, von *Laurus Culilaban*. Es ist farblos, riecht wie Cajeput- und Nelkenöl und ist schwerer als Wasser. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es eine carmoisinrothe Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein ziegelrothes Harz gefällt wird. (*Schlofs.*)

Oel aus Guiana. Von einem zu *Ocotea*, *Litsea* oder *Persea* gehörenden Baume, aus dessen Rinde es bei Verletzung ausfliefst. Leichter als Wasser, farblos, von terpentinartigem Geruch, warmem, stechendem Geschmack, bei 24° verdampfend. Es verbrennt mit dickem Rauch, mischt sich nicht mit Schwefelsäure; wird weder von Wasser noch Säuren oder Alkalien, leicht aber von Alkohol und Aether gelöst. Es löst leicht Camphor und Harze.

Pichurimöl und *-Camphor*, wird nach *Bonastre* durch Destillation von Pichurimbohnen (*Laurus Pichurim*) mit Wasser erhalten. Setzt man dem Wasser Schwefelsäure zu, so geht nur das Oel über. Dieses ist leichter als Wasser, blafsgelb, dem Lorbeer- und Sassafrasöle ähnlich riechend

und leichtlöslich in Weingeist. Das Camphor haltende ist schmutzigweifs, riecht schwächer, schmeckt scharf und bitter, gesteht schon bei mittlerer Temperatur und bräunt sich an der Luft. Der daraus geschiedene Camphor ist weifs, kristallinisch, glänzend, fast geruchlos, schwach aromatisch schmeckend, flüchtig, nicht in kaltem, leicht in heifsem Alkohol und Aether löslich.

Safranöl. Aus dem Stigma von *Crocus sativus* durch Destillation mit Wasser. Es ist gelb, leichtflüssig, sinkt in Wasser unter, riecht wie Safran, schmeckt scharf und bitter. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine weifse kristallinische, auf dem Wasser schwimmende Materie, von der sich stets schon bei der Destillation eine geringe Menge bildet.

Bergamottöl (*Ol.* seu *Essentia Bergamottae*). Wird erhalten durch Zerreifsen der Oberhaut der Früchte der Bergamotten (*Citrus Limetta Bergamium* seu *Citrus Bergamia Risso*) und Auspressen. Es ist, wie es im Handel vorkommt, ein blafsgelbes, zum Theil grünlich- oder bräunlichgelbes, sehr dünnflüssiges Oel von angenehmem, Citronen und Pomeranzen nicht unähnlichen Geruch. Sein spec. Gew. ist = 0,873—0,885. In der beim Lagern des Oels sich abscheidenden Flüssigkeit, welche sowie das rohe Oel sauer reagirt, fand *Ohme* Essigsäure. Auch Benzoesäure soll bisweilen darin enthalten seyn. Es setzt sich mit der Zeit aus dem Oele Stearopten (Bergamottencamphor, *Ohme's* Bergaptén) ab. Durch Lösen in siedendem Alkohol, nachdem er durch Aether von anhängendem Oele befreit ist, erhält man diesen Körper beim Erkalten in feinen Nadeln kristallisirt, bei 206° schmelzbar und kristallinisch erstarrend. Er ist farblos und geruchlos, löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und Aetzkali. Von Schwefelsäure wird er rosenroth gefärbt. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen bildet sich keine Kleesäure, wiewohl er zersetzt wird. Salzsaures und Ammoniakgas verbinden sich nicht damit. Die spirituöse Lösung wird durch in Alkohol gelöstem Bleizucker nicht gefällt. (*Mulder.*) Uebereinstimmende Analysen von *Mulder* und *Ohme* führen zu der empirischen Formel $C_5 H_2 O$.

Soubeiran und *Capitaine* analysirten Bergamottöl, welches für sich destillirt worden war. Die ersteren Theile des Destillates enthielten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einem Verhältnifs, wornach man das Oel als ein Hydrat des Camphen's betrachten kann, wie diefs *Ohme* nach seinen Analysen von Oel, welches mit Wasser destillirt worden war, annehmen zu müssen glaubt. Er giebt dafür die Formel $3(C_{10} H_{16}) + 2H_2 O$. In den letzten Portionen des für sich destillirten Oels wurde aber ein grofser Ueberschufs an Sauerstoff gefunden. Deshalb glauben *Soubeiran* und *Capitaine*, dafs das Bergamottöl ein oder zwei Oele aus der Klasse der Camphene enthalte, aufserdem ein Hydrat und ein sauerstoffhaltiges, durch den Einflufs der Luft gebildetes Oel. Es mufs daher das Bergamottöl zu den sauerstoffhaltigen Oelen gezählt werden. — Sie brachten wasserfreie Phosphorsäure mit dem Oele in Berührung, dem dadurch alles Wasser entzogen wurde, und das über der sauren Flüssigkeit schwimmende Oel hatte die procentische Zusammensetzung des Camphen's. Mit der Phosphorsäure hatte sich ein anderer Theil des Oels zu einer den Aethersäuren analogen Verbindung (*acide phospho-bergamique*) vereinigt. Mit salzsaurem Gas konnten sie nur eine flüssige Verbindung darstellen, die aber wahrscheinlich nicht rein erhalten wurde. Sie fanden 27,81 Chlor. *Ohme* fand nur 7,69 Chlor in der Verbindung, die er mit Wasser destillirt hatte, wodurch wohl ein grofser Theil zersetzt worden war. — Das Bergamottöl dient vorzüglich zu Parfümerie, Pommade u. s. w. — Unter dem Namen *Ol. Portugallo* kommt eine geringere Sorte im Handel vor, auch heifst das folgende Oel so. — Hierher gehört noch das *Limettenöl* (*Ol. Limettae*), ein ähnliches Oel, von etwas abweichendem, aber fein aromatischem Geruch und brennend bitterscharfem camphorartigen Geschmack; spec. Gewicht 0,931; röthet stark Lackmus.

Rosenöl (*Ol. Rosarum*). Von *Rosa centifolia, moschata, sempervirens* u. a. Gelbes, dickflüssiges Oel, bei niedrigeren Wärmegraden erstarrend zu einer aus glänzenden, fast farblosen, durchsichtigen Blättchen bestehenden, butterartigen Masse, die erst bei 28—30° wieder vollständig flüssig wird. Es riecht in sehr vertheiltem Zustande angenehm und sehr eigenthümlich, in Masse Kopfweh erregend, schmeckt milde, gewürzhaft; röthet das Lackmus nicht. Iod wirkt nur langsam darauf ein, indem es einen Theil verharzt. Spec. Gew. = 0,832. 1000 Th. Alkohol von 0,806 spec. Gew. nehmen bei 14° nur 7½ Th. und bei 22° nicht mehr als 33 Th. des Oeles auf. 1 Th. Oel bedarf 8000 Th. Wasser zu seiner Lösung. Es besteht aus Stearopten und einem flüssigen nicht näher gekannten Oele. Diefs Gemenge wurde von *de Saussure, Göbel, Blanchet* und *Sell* analysirt mit sehr verschiedenen Resultaten, was wohl von der ungleichen relativen Menge des flüssigen und des festen Bestandtheils herrührt.

	De S.		*G.*		*Bl.* u. *Sell.*
Kohlenstoff	82,05	—	69,66	—	75,11
Wasserstoff	13,12	—	16,06	—	12,13
Sauerstoff	3,92	—	14,28	—	12,76

Das Stearopten wird rein erhalten, indem man das flüssige Oel mit Weingeist auszieht, das ungelöste in Aether löst und daraus durch Alkohol fällt. Es bildet kristallinische, erst bei 35° schmelzende, bis 25° butterartig weich bleibende Blättchen von Wachsconsistenz, welche bei 280—300° sieden, in Alkohol sehr schwer löslich, in Aether und flüchtigen Oelen sehr leicht löslich sind. Von Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst. Salz- und Salpetersäure wirken nur wenig darauf. Concentrirte Essigsäure löst es auf, auch Kali, nicht aber Ammoniak. *De Saussure* und *Blanchet & Sell* fanden es bestehend aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff, was dem Verhältnifs CH_2 entspricht.

Das Rosenöl wird häufig mit Rosenholzöl, gelbem Santelöl, Nardenöl, fettem Oel und Wallrath verfälscht. Selbst in Ostindien wird es zum Theil mit fettem Oel vermischt erhalten, indem die Saamen einer Digitalisart, Sisama, wiederholt mit frischen Rosenblättern geschichtet und dann ausgeprefst werden. Man läfst ablagern und nimmt die obere Schicht als brauchbar ab. Soll es jedoch rein erhalten werden, so wird diese Lösung in fettem Oele mit wenig Wasser destillirt, mit dem das Rosenöl zugleich übergeht. Das beste kommt aus der Türkei.

Rosenholzöl (*Ol. ligni Rhodii*), von *Convolvolus scoparius*. Blafsgelbes, dünnflüssiges Oel, mit der Zeit roth werdend, rosenähnlich riechend, bitter und gewürzhaft schmeckend. Es wird zur Verfälschung des Rosenöls benutzt, welches aber dadurch seine butterartige Beschaffenheit verliert.

Rosengeraniumöl (*Ol. Geranii rosei*). Von *Pelargonium Radula, varietas roseum*. Ein aus kristallinischen Nadeln bestehendes, weifsliches, erst bei 20° schmelzendes Oel, welches rosenähnlich riecht, aber zugleich nach *Geranium robertianum*. Es hat einen milden Geschmack und wird zur Verfälschung des Rosenöls benutzt.

Cajeputöl (*Ol. Cajeputi*). Von *Melaleuca Leucadendron L.* und *Melaleuca Cajeputi Roxb. Cajeput* bedeutet in der Landessprache der Moluckenbewohner: der weifse Baum. Das Oel ist gewöhnlich blafsgrün gefärbt, was eine Eigenthümlichkeit dieses Oeles ist, oft aber auch noch überdies von einem Kupfergehalt herrührt, den es erhält durch Aufbewahrung und Versendung in kupfernen Gefäfsen. Es ist sehr dünnflüssig; in Masse besitzt es einen unangenehmen, bei grofser Vertheilung einen sehr angenehmen, dem Camphor- und Ros-

marinöl nicht unähnlichen Geruch und gleichen Geschmack, es hinterläfst wie Pfeffermünzöl eine anhaltende Kühle im Munde; es reagirt nicht sauer. Spec. Gewicht = 0,978. Durch Destillation wird es in zwei Oele getrennt, die zuerst übergehenden $\frac{7}{8}$ sind ungefärbt, von 0,897 spec. Gew., dann geht ein grünes Oel von 0,92 spec. Gew. über (*Leverkühn*). *Blanchet* und *Sell* beschreiben ein ganz unverfälschtes Oel von 0,927 spec. Gew., welches bei 175° kochte, ein farbloses Destillat von 0,919 spec. Gew. und 173° Siedepunkt lieferte und ein wenig Harz hinterliefs, welches ohne Asche zu hinterlassen verbrannte. In dem rectificirten Oele löste sich Iod ohne Verpuffung. Kalium oxidirte sich darin, ohne das Oel zu färben. Schwefelsäure bräunt es schwach in der Kälte, Salpetersäure bewirkt keine Veränderung. Sie fanden es bestehend aus 77,90—78,11 Kohlenstoff, 11,57—11,38 Wasserstoff, 10,53—10,51 Sauerstoff, was der Formel $C_{10} H_{18} O$ entspricht. — Den sehr gewöhnlichen Kupfergehalt in dem Oele entdeckt man leicht, wenn man es mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt und dieses nachher mit Blutlaugensalzlösung vermischt, wo dann die Salzlösung durch Cyaneisenkupfer rothgefärbt erscheint. Auch durch einen in die saure Flüssigkeit gestellten blanken Eisenstab wird der Kupfergehalt leicht aufgefunden. — Die Aechtheit ergiebt sich aus den angegebenen Eigenschaften; besonders ist auch die Kühle, welche es im Munde hinterläfst, ein Kennzeichen der Aechtheit. Ein mit Camphor und andern ätherischen Oelen künstlich verfertigtes soll sich auch zu erkennen geben, wenn man etwas auf Zucker tröpfelt und in Wasser wirft, wo sich der Camphor ausscheidet. Diese Probe ist nach *Guibourt* täuschend. — Die Blätter von *Eucalyptus resinifera*, sowie anderen Eucalyptus-Arten, liefern ebenfalls viel, dem Cajeputöl sehr ähnliches ätherisches Oel.

Muskatnufsöl (*Ol. Nucistae aethereum*). Wird durch Destillation mit Wasser aus den Muskatnüssen von *Myristica moschata* erhalten. Blafsgelbes, dünnflüssiges, aromatisches Oel von 0,92 spec. Gew. Es besteht aus einem leichten flüssigen und einem kristallinischen, in Wasser zu Boden sinkenden, unter 100° schmelzenden Körper, der von *John Myristicin* genannt worden ist. *Mulder* hat diesen kristallinischen Körper genauer untersucht und ihn bestehend gefunden aus 63,28 Kohlenstoff, 10,51 Wasserstoff, 26,13 Sauerstoff. Nach seinen Versuchen enthielt die Verbindung mit Salzsäure $\frac{1}{32}$ mehr Wasserstoff, als das Stearopten; er berechnet hiernach und nach der Bestimmung des Chlorgehaltes das Atomgewicht des Stearoptens zu 1922,6 und stellt dafür die Formel $C_{16} H_{32} O_5$ auf.

Muskatblüthenöl (*Ol. Macis*). Aus der die Muskatnufs umgebenden netzförmigen Haut, Macis, durch Destillation mit Wasser. Ist mit dem vorhergehenden wohl identisch. Beide Oele bilden mit Alkalien seifenähnliche Verbindungen.

Cardamomenöl (*Ol. Cardamomi*). Von *Amomum repens L.*, dessen Früchte 4 Proc. des flüchtigen Oels nach *Trommsdorff* enthalten. Es ist farblos oder blafsgelb, riecht gewürzhaft, camphorartig und hat einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0,945. Von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, sowie von concentrirter Essigsäure wird es gelöst, ebenso von Kalilauge. Mit Iod detonirt es nicht. Mit rauchender Salpetersäure bildet es unter heftigem Schäumen ein gelbes Harz, bisweilen entzündet es sich selbst damit.

Galgantöl. Nach *Neumann* und *Buchholz* in der Galgantwurzel (*Alpinia Galanga*) enthalten. Gelblichweifs, von aromatisch camphorartigem Geschmack und dem Cajeputöle ähnlichen Geruch. Es ist leichter als Wasser, nicht sehr flüchtig, verdickt sich an der Luft und verliert den Geruch. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur unvollkommen in alkalischen Laugen.

Tonkastearopten, aus den Bohnen von *Dipterix odorata Willd.* Von *Boullay* und *Boutron-Charlard* dargestellt. Die Bohnen werden mit

Aether ausgezogen; die Lösung enthält das Stearopten und fettes Oel. Nach dem Verdampfen des Aethers wird die rückständige Masse mit Alkohol behandelt, der das fette Oel zurückläfst und aus dem bei freiwilligem Verdampfen das Stearopten kristallisirt. Es ist von reizendem, wärmendem Geschmack und aromatischem Geruch, schwerer als Wasser. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, bedarf nach *Buchner* 400 Th. Wasser von 15° und 45 Th. kochendes. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich. Diese Lösungen reagiren nicht auf Lackmus.

Zittwerwurzelöl. In der Wurzel von *Curcuma zedoaria Roxb.* enthalten. Trübe, weifslichgelb, dickflüssig, von camphorähnlichem Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether. Nach *Neumann* besteht es aus zwei Oelen, wovon das eine schwerer, das andere leichter als Wasser ist; nach *Geoffroy* enthält es eine camphorartige Substanz.

Calmusöl (*Ol. Calami*). Von *Acorus Calamus L.* Gelbes oder bräunliches Oel von durchdringend aromatischem Geruch und gewürzhaft bitterm Geschmack; röthet nicht Lackmus, löst Iod ohne Erwärmung; sein spec. Gew. ist = 0,962.

Anisöl (*Ol. Anisi*). Aus den Früchten von *Pimpinella Anisum L.* Es ist farblos oder gelblich, von gewürzhaftem, mildem, süfslichem Geschmack, gesteht schon bei 10°, wird aber erst bei 17° wieder flüssig. Es besteht aus einem bei gewöhnlicher Temperatur festen und einem flüssigen Oele; das Verhältnifs von Stearopten und flüssigem Eläopten variirt häufig. *Blanchet* und *Sell's* Analyse gab 81,35 Kohlenstoff, 8,55 Wasserstoff, 10,10 Sauerstoff. Es läfst sich in allen Verhältnissen mit Alkohol von 0,80 mischen. Sein spec. Gew. ist = 0,985.

Das Stearopten wird erhalten durch Auspressen zwischen Löschpapier bei 0°. Es ist eine weifse, kristallinische, bei 20° schmelzende Masse, welche bei 220° kocht. Bei 10° ist es in 4 Th. Alkohol von 0,80 löslich, während es bei 15° schon von $^{9}/_{10}$ seines Gewichts Alkohol gelöst wird. Kristallisirt verändert es sich nicht an der Luft, im geschmolzenen Zustande verharzt es und kristallisirt dann nicht mehr. Nach *Cahours* besteht es aus $C_{22} H_{26} O_2$. Das spec. Gew. des Dampfes ist = 5,68. Mit Chlor liefert es eine flüssige Verbindung, welche $C_{22} H_{20} Cl_6 O_2$ enthält. Brom bildet damit eine analog zusammengesetzte kristallinische Substanz. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine Säure, deren Silbersalz die Formel $C_{16} H_{12} O_4 + AgO$ besitzt. Durch concentrirte Salpetersäure wird Nitroanisinsäure erzeugt; die Formel des Silbersalzes dieser Säure ist $C_{16} H_{10} (N_2 O_4) O_2 + AgO$. Bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat entsteht eine noch nicht näher untersuchte Säure. Schwefelsäure bildet damit einen festen Körper. Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich ein Theil des Anisölstearoptens zu einer eigenthümlichen Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz giebt. (*Cahours.*) — Iod löst sich in dem Anisöl ohne Verpuffung, die Verbindung wird schnell harzartig, spröde. Mit salzsaurem Gas bildet es keinen festen Camphor.

Sternanisöl (*Ol. Anisi stellati; Ol. Badiani*). Von Sternanis (den Früchten von *Illicium anisatum*) zu erhalten. Blafsgelbes, dem Anisöl in Geruch und Geschmack ähnliches Oel. Es ist aber dünnflüssiger und bei +2° noch flüssig. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Nach *Cahours* ist das Stearopten des Sternanisöles gleich zusammengesetzt mit dem des Anisöles.

Dillöl (*Ol. Anethi*). Aus Dill (*Anethum* seu *Apium graveolens*). Blafsgelb, riecht sehr durchdringend nach Dill, schmeckt süfslich, brennend. Sein spec. Gew. ist 0,881. Es ist leicht in Aether und Alkohol und nur in 1500 Th. Wasser löslich.

Fenchelöl (*Ol. Foeniculi*). Aus dem Saamen von *Anethum foeniculum*. Farblos oder gelblich, schmeckt angenehm süfslich, hat ein spec. Gew. = 0,997. Unter 10° gesteht es zu einer festen Masse, aus der durch Auspressen das Stearopten erhalten wird; dieses stimmt nach *Blanchet* und *Sell* sowohl in seiner Zusammensetzung, als seiner Schmelzbarkeit und seinem Kochpunkt vollkommen überein mit dem Stearopten des Anisöls. Dasselbe giebt *Cahours* an von dem festen Theile des *huile de fenouil amer*, dessen flüssiger Bestandtheil dem Terpentinöl analog zusammengesetzt ist und mit Stickoxid eine nach der Formel $C_{15} H_{24} N_4 O_4$ constituirte Verbindung bildet.

Der feste Theil des Fenchelöls ist in Wasser weit weniger löslich, als der flüssige, welcher letztere besonders zu Anfang der Destillation des Fenchelsaamens mit Wasser übergeht und von dem *Blanchet* und *Sell* allein die Verschiedenheit des Anis- und Fenchelöls herrührend betrachten. Bei einer Analyse des rohen Oeles fanden sie 77,19 Kohlenstoff, 8,49 Wasserstoff, 14,32 Sauerstoff; *Göbel* 75,4 Kohlenstoff, 10,0 Wasserstoff, 14,6 Sauerstoff. Das Fenchelöl verliert mit der Zeit die Fähigkeit in der Kälte zu gestehen und löst Iod ohne Verpuffung auf wie Anisöl.

Wasserfenchelöl (*Ol. Phellandrii aquatici*). Nach *Frickhinger* wird durch Destillation der Saamen dieser Pflanze mit Aetzkali und Wasser ein ammoniakhaltiges, ätherisches Oel von bräunlichgelber Farbe und stark aromatischem Geruch und Geschmack erhalten. Versuche über seine Wirkung auf den thierischen Organismus scheinen für seine narkotischen Eigenschaften zu sprechen.

Petersilienöl (*Ol. Petroselini*). Von *Apium petroselinum L.* Blafsgelb, stark nach Petersilien riechend. Aus zwei durch Schütteln mit wenig Wasser trennbaren Oelen bestehend. Der flüssige Theil schwimmt auf dem Wasser, der kristallinische sinkt zu Boden. Aus dem Petersilienwasser, einer gesättigten Lösung des Oeles in Wasser, kristallisirt nach längerem Stehen der Petersiliencamphor in langen Prismen sehr leicht. Er riecht wie das flüssige Oel, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 30° und bleibt dann bei Ausschlufs von Wasser selbst unter dem Gefrierpunkt flüssig. Nach *Löwig* und *Weidmann* zerfällt das Oel bei der Destillation für sich in ein flüssiges übergehendes Oel und in einen in der Retorte zurückbleibenden festen Körper. Durch mehrfache, fraktionirte Destillation erhält man aus dem flüssigen Theile ein bei 160° siedendes, dem Terpentinöl analog zusammengesetztes Oel. Der in der Retorte zurückgebliebene Theil wurde in Alkohol gelöst, durch Wasser der feste Antheil gefällt, während der flüssige obenaufschwamm. Die Zusammensetzung des festen Körpers geben sie zu $C_{12} H_{16} O_3$, was jedoch der Bestätigung bedarf.

Kümmelöl (*Ol. Carvi*). Von *Carum Carvi L.* Blafsgelbes, bald bräunlich werdendes Oel, sehr dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und gewürzhaftem Geschmack, röthet stark Lackmus, löst Iod ohne Erhitzung. Absorbirt unter Wärmeentwickelung Salzsäure, verliert jedoch den Säuregehalt durch Kochen mit Wasser. Spec. Gew. = 0.938. Es kocht bei 205°. Durch fraktionirte Destillation läfst sich ein schon bei 193° und ein erst bei 228° destillirendes Oel scheiden. In ersterem fand *Völkel* 86,09 Kohlenstoff, 11,09 Wasserstoff, 2,82 Sauerstoff; in letzterem 78,60 Kohlenstoff, 9,21 Wasserstoff und 12,19 Sauerstoff. Er glaubt jedoch die Oele nicht vollkommen ge-

trennt zu haben, und hält es für wahrscheinlich, dafs das flüchtigere im reinen Zustande sauerstofffrei sey (siehe Anhang zu Cuminsäure S. 336).

Römisch-Kümmelöl (*Ol. Cumini*). Von *Cuminum Cyminum L.* Blafsgelbes Oel von starkem Geruch und scharfem Geschmack (siehe Cuminsäure S. 336).

Corianderöl. Farblos, dünnflüssig, gewürzhaft riechend und schmekkend, von 0,759 spec. Gew.; löslich in Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure wird es in eine grüne harzige Masse verwandelt. Von Schwefelsäure wird es mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst. Mit Iod fulminirt es.

Pimpinellwurzelöl. Von *Pimpinella saxifraga.* Goldgelb, dünnflüssig, unangenehm petersilienartig riechend, bitter und kratzend schmeckend, leichter als Wasser, sehr flüchtig. Mit Salpetersäure färbt es sich roth und giebt eine braune Harzmasse. (*Bley.*) — Das Oel von *Pimpinella magna* ist zähe, hellblau, mit der Zeit grün werdend, schmeckt bitter und kratzend, riecht wie die Wurzel. Mit rauchender Salpetersäure bildet es unter Verlust seines Geruches ein braunes, mit Schwefelsäure ein ähnliches, aber den Geruch des Oels noch besitzendes Harz. (*Bley.*)

Pfeffermünzöl (*Ol. Menthae piperitae*). Von *Mentha piperita L.* Kommt jetzt häufig sehr schön aus Amerika. Fast wasserhelles oder gelbliches, bisweilen grünliches, mit der Zeit dunkler werdendes, sehr dünnflüssiges Oel von durchdringendem Geruch und brennend gewürzhaftem, hintennach angenehm kühlendem Geschmack. An den Augen bewirkt sein Dunst eine Empfindung von Kühle. Es röthet nicht Lackmus, fulminirt nicht mit Iod, löst dieses aber schnell auf; sein spec. Gew. ist 0,902 — 0,91. Es setzt beim Erkälten oder nach der Destillation über kohlensaures Kali zum Theil nur schwierig oder gar nicht Stearopten ab. Nach *Giese* soll diese Ausscheidung nur bei dem Oele stattfinden, welches aus Kraut erhalten wird, das man in der Blüthezeit gesammelt und getrocknet hat. Aus dem amerikanischen erhält man immer Stearopten in langen vierseitigen Prismen krystallisirt und von demselben Geruche wie das Oel. Nach *Blanchet* und *Sell* enthält das Oel 79,63 Kohlenstoff, 11,25 Wasserstoff, 9,12 Sauerstoff. *Kane* befreite durch fraktionirte Destillation das Oel soviel als möglich von Stearopten, er untersuchte ein rectificirtes Oel, welches ein spec. Gew. von 0,899 hatte, zwischen 188 und 193° destillirte und 77,8 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 10,2 Sauerstoff enthielt.

Das Stearopten schmilzt bei 27° und kocht bei 208°. Es ist in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich und wird durch Wasser aus diesen Lösungen pulverförmig gefällt. Salpetersäure färbt es roth und Kalilauge löst es auf. *Dumas* und *Blanchet & Sell* fanden es bestehend aus 77,27 Kohlenstoff, 12,96 Wasserstoff, 9,77 Sauerstoff, was der Formel $C_{10} H_{20} O$ entspricht.

In neuester Zeit hat *Walter* eine Untersuchung dieses krystallinischen Theiles des amerikanischen Pfeffermünzöls geliefert. Er giebt den Schmelzpunkt zu 34°, den Siedepunkt zu 213° an. Brom wirkt heftig darauf ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und eine schön rothgefärbte Verbindung wird gebildet. Die Einwirkung von Iod ist gering. Auch er fand dieselbe procentische Zusammensetzung wie *Dumas* und giebt dafür die Formel $C_{20} H_{40} O_2$. Das spec. Gew. des Dampfes ist gleich 5,455, wornach in dem festen Pfeffermünzöle 4 Vol. zu 1 Vol. verdichtet sind. Durch mehrmalige Behandlung dieses Körpers mit wasserfreier Phosphorsäure und Destillation erhält man eine klare, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack, welche durch wenig Aether und Alkohol getrübt, durch etwas mehr vollständig gelöst wird. Sie ist leichtlöslich in Terpentinöl, unlöslich in Was-

ser, brennt mit rufsender Flamme, siedet bei 163° und hat ein spec. Gew. = 0,851. Schwefelsäure wirkt nicht in der Kälte, Salzsäure färbt sich damit gelb, beim Kochen roth, was aber wohl von anhängendem Oel herrührt. Brom und Iod färben sich schön roth damit, beim Erhitzen entwickelt sich etwas Säure und die Flüssigkeit wird schmutziggrün. Das spec. Gew. des Dampfes ist 4,835, was nebst der Elementaranalyse zu der Formel $C_{20} H_{56}$ führt. *Walter* nennt diesen Körper *Menthen*. Das Stearopten des Pfeffermünzöls ist ein Hydrat dieses Körpers und nach der Formel $C_{20} H_{56} + 2H_2 O$ zusammengesetzt.

Durch Behandlung des Pfeffermünzölstearoptens mit concentrirter Schwefelsäure in mäfsiger Wärme scheidet sich die halbflüssige Masse in eine leichtere, sehr durchsichtige und in eine dichtere stark rothgefärbte Flüssigkeit. Letztere enthält wesentlich nur Schwefelsäure. Die erstere öfters mit frischer Säure behandelt, dann mit Wasser und Aetzkali gereinigt, erwies sich bei der Analyse als reines Menthen. Bei der Behandlung des kristallisirten Pfeffermünzöls mit Phosphorchlorid erhält man *Chlormenthen*, ein ölartiger gelber Körper, der nach der Formel $C_{20} H_{54} Cl_2$ zusammengesetzt ist. Es ist leichter als Wasser, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether und Terpentinöl. Es siedet bei 204°, zersetzt sich aber dabei. Mit Kalium in der Wärme behandelt erzeugt sich Chlorkalium; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit blutroth. Durch concentrirte alkoholische Kalilösung wird es nicht verändert. — Das geschmolzene Pfeffermünzöl im Dunkeln mit Chlor behandelt, liefert einen nach der Formel $C_{20} H_{51} Cl_5 O_2$ zusammengesetzten Körper, der intensiv gelb, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in Wasser ist, von Schwefelsäure rothgefärbt wird und mit grüner rufsender Flamme brennt. Im Sonnenlicht erzeugt das Chlor damit einen $C_{20} H_{35} Cl_{11} O_2$ enthaltenden Körper, der gelblich grau, klebrig, etwas löslich in Alkohol ist und sich erst nach längerer Zeit mit Schwefelsäure färbt.

Durch Behandlung des *Menthen's* mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme entsteht eine gelbe, ölige, in Wasser und Alkohol lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Materie, welche $C_{10} H_{18} O_9$ enthält. Sie ist nicht genauer untersucht. Durch Einwirkung von Chlor auf *Menthen* wird eine syrupartige, gelbe, in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpentinöl lösliche Flüssigkeit erzeugt, welche schwerer als Wasser ist, mit rufsender grüner Flamme brennt und sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv roth färbt. Nach der Analyse besteht sie aus $C_{20} H_{26} Cl_{10}$ (*Walter*).

Krausemünzöl (*Ol. menthae crispae L.*). In Farbe und Consistenz ist es dem Pfeffermünzöl gleich, der Geruch ist weniger angenehm und der Geschmack bitterlich und weniger kühlend; sein spec. Gew. ist = 0,969. Durch Abkühlen erhält man aus dem frischen Oele auch Stearopten.

Poleyöl (*Ol. Menthae Pulegium*). Sein spec. Gew. ist = 0,927; der Siedepunkt schwankt zwischen 182 — 188°. *Kane* fand es bestehend aus 79,0 Kohlenstoff, 10,9 Wasserstoff, 10,1 Sauerstoff, was der Formel $C_{10} H_{16} O$ entspricht. Es ist diese Zusammensetzung deshalb merkwürdig, weil sie mit der des Camphors übereinstimmt. Das Oel soll sehr häufig mit Terpentinöl verfälscht werden.

Oel der Mentha viridis. Das im Handel vorkommende hat ein spec. Gew. = 0,914 und wenn es durch Destillation von Stearopten soviel als möglich befreit ist = 0,876. Es siedet dann constant bei 166° und enthält 85,44 Kohlenstoff, 11,19 Wasserstoff, 3,36 Sauerstoff, was der Formel $C_{35} H_{56} O$ entspricht. (*Kane.*)

Melissenöl (*Ol. Melissae*). Von *Melissa offic. L.* Blafsgelb, von angenehmem, den Citronen ähnlichen Geruch. Es hat ein spec. Gew. von 0,975 und giebt bei starker Abkühlung Stearopten. Eine Verfälschung mit Citronenöl ist häufig.

Majoranöl (*Ol. Majoranae*). Von *Origanum Majorana L.* Blafsgelbes, öfters bräunliches, auch grünliches Oel von starkem Geruch und Ge-

schmack. Mit Iod verpufft es. Es setzt mit der Zeit auch in verschlossenen Gefäßen Stearopten ab, welches bei 112° kein Wasser verliert, beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt und ohne Rückstand sublimirt, schwerer als Wasser ist, sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, Salpetersäure und Aetzkali löst und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Es enthält 61,01 Kohlenstoff, 10,71 Wasserstoff, 28,28 Sauerstoff. Mit salzsaurem Gas verbindet es sich, und *Mulder* berechnet nach der aufgenommenen Menge das Atomgewicht des Stearoptens zu 1757,3, wornach seine theoretische Formel $C_{54} H_{50} O_5$ ist. In einem Strom von trocknem Ammoniakgas nimmt das Stearopten nicht an Gewicht zu. Das Majoranöl wird nicht selten mit Dostenöl, Citronenöl u. s. w. verfälscht.

Cretisches Dostenöl (*Ol. Origani cretici*). Von *Origanum smyrnaeum L.* Braunes, dünnflüssiges Oel von starkem gewürzhaftem Geschmack und Geruch. Es röthet nicht Lackmus; sein spec. Gew. ist = 0,946.

Dostenöl (*Ol. Origani vulgaris*). Von *Origanum vulgare*. Man erhält es sehr rein im Handel, jedoch wegen variirendem Gehalt an Stearopten, der im Allgemeinen bedeutend ist, von ungleichem spec. Gew. von 0,90—0,89. Durch mehrmalige Rectification wird es von einem spec. Gew. = 0,867 erhalten und siedet dann constant bei 161°. Die Analyse gab 86,33 Kohlenstoff, 11,44 Wasserstoff, 2,23 Sauerstoff, was der Formel $C_{50} H_{80} O$ entspricht. (*Kane.*)

Lavendelöl (*Ol. Lavendulae*). Von *Lavandula angustifolia Ehrh.* (*Lavand. Spica L.*). Ein blafsgelbes, dünnflüssiges Oel von starkem Geruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack. Es röthet Lackmus. Das im Handel vorkommende enthält stets eine grofse, doch sehr variirende Menge von Stearopten, oft ein Viertel bis die Hälfte seines Gewichtes, welches nach einer Analyse von *Dumas* mit dem Camphor gleiche Zusammensetzung hat. Durch Destillation des Oeles mit Wasser kann es von 0,872—0,877 spec. Gew. erhalten werden. Solches rectificirtes Oel siedet bei 185—187°. Mit Iod verpufft es schwach unter Bildung eines gelben Dampfes. In Spiritus von 0.83 spec. Gew. ist es in allen Verhältnissen löslich, aber Spiritus von 0,887 spec. Gew. löst nur ⅔ seines Gewichts von dem Oele. Mit concentrirter Essigsäure geschüttelt verbindet sich ein Theil des Oeles mit wasserfreier Essigsäure zu einer öligen Flüssigkeit, ein anderer Theil löst sich in der freien wässerigen Säure. Nach *de Saussure* enthält es 75,50 Kohlenstoff, 11,07 Wasserstoff, 13,07 Sauerstoff und 0,36 Stickstoff. In neuerer Zeit hat *Kane* mehrere Analysen von diesem Oel bekannt gemacht. Sie waren mit Oel von verschiedenem spec. Gewicht und Siedepunkt angestellt, enthielten also verschiedene Mengen von Stearopten, daher auch der Kohlenstoffgehalt zwischen 79,45 und 75,77 p. c. variirt. Die für diese Gemenge berechnete Formel hat daher keinen Werth.

Spicköl (*Ol. Spicae*). Von *Spica latifolia Ehrh.* Dem vorigen sehr ähnlich, von etwas weniger angenehmem Geruch. Es enthält ebenfalls sehr viel Stearopten, welches durch Auspressen und Sublimation rein erhalten wird. *Proust* hält es für ein sehr vortheilhaftes Ersatzmittel des Camphors, mit dem es identisch ist. Das Oel erzeugt mit salzsaurem Gas keinen festen Camphor. Es wird häufig mit Terpentinöl oder Rosmarinöl verfälscht.

Rosmarinöl (*Ol. Anthos*). Von *Rosmarinus offic. L.* Wasserhelles, sehr dünnflüssiges Oel, von durchdringendem Geruch und gewürzhaft camphorartigem Geschmack. Das spec.

Gewicht des käuflichen ist = 0,911, doch variirt es nach der Jahreszeit, in welcher die Pflanze destillirt wird, wegen der wechselnden Menge von Stearopten, die es enthält. Durch Rectification erhält man das reine Oel von 0,885 spec. Gew. Diefs siedet bei 166°. Es enthält 83,49 Kohlenstoff, 11,66 Wasserstoff, 4,85 Sauerstoff, wornach man es betrachten kann als nach der Formel $9C_5H_8 + 2H_2O$ zusammengesetzt (*Kane*). Beim freiwilligen Verdunsten oder in Berührung mit Kali bildet sich *Rosmarincamphor*. Mit salzsaurem Gas entsteht ein schweres Oel, aber kein künstlicher Camphor. Es erhitzt sich mit Iod nur zum Theil bis zum Fulminiren. Mit Schwefelsäure gemischt schwärzt es sich, durch Sättigung mit Kalk erhält man hieraus ein leicht lösliches Kalksalz; durch Destillation des Gemenges der Säure mit dem Oele wird eine lauchartig, aromatisch, dem Mesitylen ähnlich riechende Flüssigket erzeugt, die im reinen Zustande 0,867 spec. Gew. hat, bei 173° kocht, mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt ist und von *Kane Rosmarin* genannt wird.

Basilicumöl (*Ol. Basilici aethereum*). Durch Destillation des Basilienkrautes (*Ocimum Basilicum*) mit Wasser. Es setzt beim Aufbewahren Stearopten ab in prismatischen Kristallen, welche nach *Bonastre* in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich sind und sich daraus in regelmäfsigen weifsen durchsichtigen Tetraedern wieder abscheiden. Von Weingeist, Aether, Salpetersäure und Essigsäure werden sie gelöst. Durch Schwefelsäure werden sie roth gefärbt. Die ammoniakalische Lösung wird von Wasser getrübt. *Dumas* und *Peligot* fanden sie bestehend aus 63,8 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff, 24,7 Sauerstoff, was der Formel $C_{20}H_{32} + 6H_2O$ entspricht und mit dem Terpentinölhydrat übereinstimmt. Der flüssige Theil des Basilicumöls ist nicht untersucht.

Thymianöl (*Ol. Thymi*). Von *Thymus vulgaris L.* Blafsgelb oder grünlich gefärbtes, sehr dünnflüssiges Oel. Im Handel kommt es nicht selten stark braungefärbt vor, sauer reagirend, während das wenig gefärbte keine saure Reaction zeigt. Es hat einen starken gewürzhaften Geruch und Geschmack und sein spec. Gew ist = 0,905. Auch das reinste setzt mit der Zeit Stearopten ab. Mit Iod fulminirt es nicht.

Quendelöl (*Ol. Serpylli*). Von *Thymus Serpyllum L.* Blafsgelbes oder bräunliches, sehr dünnflüssiges Oel von gewürzhaftem Geruch und Geschmack.

Marumcamphor. Von *Bley* aus *Teucrium Marum* dargestellt. Es ist eine blättrige, spröde, wasserhelle, aromatisch riechende und schmeckende Substanz, die von warmem Wasser, Alkohol und Aether gelöst wird und ein gröfseres spec. Gewicht als Wasser besitzt.

Hyssop- oder *Isop-Oel* (*Ol. Hyssopi*). Von *Hyssopus offic.* Ein blafsgelbes, mit der Zeit braunroth werdendes Oel von starkem Geruch und scharfem camphorartigem Geschmack.

Salbeiöl (*Ol. Salviae*). Von *Salvia offic. L.* Gelbes, beim Altern sich bräunendes Oel, von gewürzhaftem Geruch. Setzt mit der Zeit Stearopten ab.

Wolfsfufsöl. Nach *Geiger* aus *Lycopus europaeus* zu erhalten. Es ist grün, bei 12° butterartig, leichter als Wasser.

Porschcamphor und *Oel*. Nach *Grafsmann* in *Ledum palustre* enthalten. Das Oel ist gelb, schmeckt brennend gewürzhaft und betäubend, riecht sehr durchdringend und ist leichter als Wasser. — Der Camphor kristallisirt in zarten, weifsen, seidenglänzenden Prismen, ist fast geruchlos, leicht flüchtig mit betäubendem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Säuren und Ammoniak wird er nur schwierig gelöst.

Baldrianöl (*Ol. Valerianae*). Von *Valeriana offic. L.* Blafsgelbes, dünnflüssiges, mit der Zeit braun und dickflüssig werdendes Oel. (Aus alten

Wurzeln erhält man sogleich braunes Oel.) Es riecht sehr unangenehm und schmeckt bitter und camphorartig. Es reagirt wegen seines Gehaltes an Baldriansäure (S. 330) stark sauer. Iod löst es ohne merkliche Erhitzung. Spec. Gew. 0,944. Nach *Bonastre* färbt es sich durch Salpetersäure blau und giebt beim Erhitzen damit Kleesäure. Bei —20° soll es Stearopten absetzen.

Rautenöl (*Ol. Rutae*). Von *Ruta graveolens L.* Blafsgelb oder grünlich, nicht sehr dünnflüssig, von unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Es röthet das Lackmus nicht. Sein spec. Gew. ist 0,837. Es destillirt zwischen 218 und 245° unverändert über. Es enthält 76,60 Kohlenstoff, 12,59 Wasserstoff, 10,81 Sauerstoff, was zu der Formel $C_{18} H_{36} + 3O$ führt, welche Zusammensetzung auch durch die gefundene Dampfdichte = 7,69 bestätigt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oel mit schön rothbrauner Farbe, scheidet sich aber durch Wasser unverändert ab. Salzsaures Gas scheint kaum darauf zu wirken. Chlor und rauchende Salpetersäure zersetzen es. (*Will.*)

Cascarillöl (*Ol. Cascarillae*). Aus der Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*). Gelbes, zum Theil auch grünes und blaues Oel von sehr starkem Geruch und aromatisch bitterm Geschmack. Spec. Gew. 0,938. Löst Iod ohne merkbare Erhitzung. — *Völckel* untersuchte ein dunkelgelbes Cascarillöl von 0,909 spec Gew. Es fing bei 180° zu sieden an. Durch fractionirte Destillation erhielt er daraus ein Oel, welches schon bei 173° kochte, ein spec. Gew. = 0,862 hatte und 86,93 Kohlenstoff, 10,48 Wasserstoff und 2,59 Sauerstoff enthielt. Die letzte Portion des überdestillirten Oeles war von der Consistenz eines fetten Oeles und enthielt 82,02 Kohlenstoff, 10,26 Wasserstoff und 7,72 Sauerstoff. Er hält es hiernach für wahrscheinlich, dafs es aus einem sauerstofffreien flüchtigeren und aus einem sauerstoffhaltigen weniger flüchtigen bestehe. Von starken Säuren wird das Oel zersetzt, Alkalien sind ohne Wirkung darauf.

Kamillenöl (*Ol. Chamomillae*). Von *Matricaria Chamomilla*. Dunkelblau, in Masse undurchsichtig, dickflüssig, zähe. Schmeckt bitterlich gewürzhaft. Durch Einfluss von Luft und Licht wird es bräunlich und zähe. Reagirt nicht sauer. Salpetersäure bräunt es und Wasser schlägt daraus ein nach Moschus riechendes Harz nieder. Spec. Gew. = 0,924. Iod löst sich darin, indem es das Oel zu einer dunkelrothbraunen Masse verharzt ohne Erhitzung. Ein mit Terpentinöl verfälschtes Oel, was nicht selten vorkommt, läfst sich durch das Verhalten gegen Iod leicht erkennen, indem ein solches Oel sich stark erhitzt oder selbst mit violettem Ioddampf verpufft. Dasselbe ist der Fall, wenn das Kamillenöl Citronenöl enthält, was nach der preufsischen Pharmacopöe vorschriftsmäfsig ist. Auf drei Pfund Blüthen wird bei der Destillation 1 Unze Citronenöl zugesetzt, um ein flüssigeres Oel zu erhalten, was sich leichter von dem Wasser trennen läfst. Aber diese Vorschrift ist unnöthig und nicht zu loben. Bei zweckmäfsiger Destillation erhält man leicht auch das reine (*Geiger*. S. Magaz. für Pharm. Bd. 17. S. 161.)

Römisches Kamillenöl, von *Anthemis nobilis*, ist dem gewöhnlichen Kamillenöl sowohl in Geruch als Farbe sehr ähnlich.

Schafgarbenöl (*Ol. Millefolii*). Aus den Blüthen von *Achillea Millefolium*. Wenn die Pflanze auf fettem Boden gewachsen, so liefert sie ein blaues, sonst ein grünes dickflüssiges Oel. (Nach *Bley* ist das Oel der Wurzel fast farblos, das des Krautes und der Blumen dunkelblau und das des Saamens schmutziggrün.) Mit der Zeit verliert es die Farbe. Spec. Gew. = 0,92. Erhitzt sich schwach mit Iod und entwickelt Ioddämpfe.

Wermuthöl (*Ol. Absinthii*). Von *Artemisia Absinthium L.* Grünes, zuweilen gelbes Oel, wird bald bräunlich; riecht stark nach Wermuth, schmeckt unangenehm bitterlich scharf, röthet nicht Lackmus; mit Iod er-

hitzt es sich unter Entwickelung von Ioddämpfen. Spec. Gew. 0,897. Salpetersäure färbt es erst grün, dann blau, zuletzt braun.

Wurmsaamenöl (*Ol. seminis Cinae*), aus Wurmsaamen (von *Artemisia Contra* u. s. w.) erhalten. Blafsgelbes Oel, von durchdringendem widrigen Geruch nach Wurmsaamen, und bitterlich camphorartigem Geschmack. Verpufft nicht mit Iod. Spec. Gew. 0,925—0,936. Nach *Völkel* enthält es zweierlei Oele, welche er jedoch nicht zu trennen vermochte. Er fand bei fractionirter Destillation in der zuerst übergegangenen Portion 77,98—78,88 Kohlenstoff, 10,46—10,832 Wasserstoff und 11,55—10,28 Sauerstoff; in der später übergegangenen 77,81—77,96 Kohlenstoff, 10,60—10,56 Wasserstoff und 11,58—11,47 Sauerstoff, wornach er als das einfachste relative Atomverhältnifs die Formel $C_9 H_{15} O$ berechnet. Wird das Oel mit festem Kalihydrat destillirt, so bekommt es einen dem Pfeffermünzöle sehr ähnlichen Geruch (*Völkel*).

Unter dem Namen *Wurmsaamenöl* ist vor einigen Jahren ein anderes im Handel erschienen, welches aus Nordamerika kommt. *Buchner* beschreibt es als ein blafsgelbes Oel, leichter als Wasser; riecht wie das *mexikanische Traubenkraut, Chenopodium ambrosioides.*

Esdragonöl, in *Artemisia Dracunculus* enthalten, ist in neuester Zeit von *Laurent* untersucht worden. Es siedet bei 206°. Sein spec. Gew. ist 0,945. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,157. *Laurent* stellt für die Zusammensetzung des Oels die Formel $C_{24} H_{32} O_2$ auf. Mit Schwefelsäure bildet es die *Sulfodraconsäure*, deren Barytsalz nach der Formel $C_{24} H_{32} O_2 + SO_3 + BaO$ zusammengesetzt ist. Mit Salpetersäure giebt das Oel fünf neue kristallisirbare Säuren (*Laurent*).

Beifufsöl, in *Artemisia vulgaris* enthalten, von *Brez* und *Eliason* dargestellt. Es ist grünlichgelb, butterartig, von brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, siedet bei 100°, wird von Alkohol und Aether, nicht aber von Alkalien gelöst. Salpetersäure verwandelt es in braunes Harz.

Rheinfarrnöl (*Ol. Tanaceti*). Von *Tanacetum vulgare L.* Blafs- oder goldgelb, auch grün, wenn die Pflanze auf sehr trocknem fettem Boden gewachsen war. Von starkem, widerlichem Geruch und bitterm scharfem Geschmack. Spec. Gew. = 0,931. Verpufft nicht mit Iod.

Olibanumöl, aus dem Harze von *Juniperus Lycia* und *thurifera*. Durch Destillation mit Wasser wurden 4 p. c. von dem Harze an flüchtigem, farblosem, dem Terpentinöl nicht unähnlich riechenden Oele erhalten. Sein spec. Gew. ist = 0,866. Im übrigen verhält es sich dem Elemiöle sehr ähnlich. Die Analysen gaben in 100 Theilen 84,66—85,23 Kohlenstoff, 11,26 Wasserstoff und 3,67—3,48 Sauerstoff, was der Formel $C_{55} H_{56} O$ entspricht. Sonderbarerweise ist diefs genau dieselbe Zusammensetzung wie die von *Kane* für das Oel der *Mentha viridis* ausgemittelte. (*Stenhouse.*)

Myrrhenöl. Aus dem Harze der *Amyris Kataf, Balsamodendron Myrrha Ehrenb.*, welches 2½ p. c. davon nach *Braconnot* und *Brandes* enthält. Es ist farblos, dünnflüssig, riecht wie Myrrhe, schmeckt anfangs milde, dann balsamisch camphorartig. An der Luft verdickt es sich und wird gelb. In Alkohol, Aether und Oelen ist es leicht löslich. Durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es zu einer rothen, mit Wasser sich trübenden Flüssigkeit.

Galbanumöl. Aus dem Harze von *Galbanum offic.* durch Destillation mit Wasser, welches nach *Meifsner* 3½, nach *Pelletier* 6 p. c. flüchtiges Oel enthält. Es ist farblos, von 0,92 spec. Gew., schmeckt brennend, hintennach kühlend, bitter und läfst sich leicht mit absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen vermischen. — Ein zum Theil braunliches Oel wird bei der trocknen Destillation des Galbanums erhalten. Diefs ist bei Unterbrechung der Destillation zu einer bestimmten Zeit blau.

Sagapenöl. Nach *Brandes* durch Destillation mit Wasser aus dem Sagapenharze (von *Ferula persica*) zu erhalten. Es ist leichter als Wasser,

blafsgelb, dünnflüssig, riecht knoblauchartig, schmeckt anfangs milde, dann erwärmend bitterlich. An der Luft verliert es seinen Geruch nach Knoblauch und riecht dann dem Terpentin und Camphor ähnlich, wobei es sich verdickt. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf, beim Erhitzen erzeugt sich Kleesäure und das Oel wird dick und gelbroth. Schwefelsäure färbt sich damit sogleich dunkelroth. Alkohol und Aether lösen es leicht auf.

Cypressenöl (*Ol. Cupressus*). Von *Cupressus sempervirens*. Es wird als Anthelminticum gebraucht, sowie zum Schutz für Pelzwerk gegen Insecten.

Thujaöl (*Ol. Thujae*). Von *Thuja occidentalis*. Es ist gelblichgrün, riecht dem Rheinfarrn ähnlich und schmeckt camphorartig. Wird gegen Würmer angewendet.

Virginisches Schlangenwurzelöl (*Ol. Serpentariae*). Von *Aristolochia Serpentaria L.* Es ist dem Baldrianöl sehr ähnlich, selbst im Geruch.

Fernambuckholzöl. Von *Chevreul* dargestellt aus dem Holze von *Caesalpinia crista*. Es schmeckt und riecht pfefferartig und hat die Eigenschaft Goldchlorid sehr schnell zu reduciren.

Hedwigiaöl. Von *Bonastre* aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera* durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist leichter als Wasser, gelblich, dem Terpentinöle im Geruch ähnlich, von brennendem Geschmack. Kalt färbt es sich roth mit Salpetersäure, in der Hitze bildet es ein gelbes Harz. Mit Salzsäure färbt es sich amaranthroth. Es wird von 4 Th. Alkohol gelöst und mischt sich in jedem Verhältnifs mit Aether.

Birkenöl (*Ol. Betulae albae*). Aus den Blättern und Knospen der Birke durch Destillation mit Wasser. Farbloses oder blafsgelbliches, dünnflüssiges Oel, von stark balsamischem, im sehr zertheilten Zustande dem Rosenöl nicht unähnlichen Geruch; anfangs milde süfslich, hintennach scharf balsamisch schmeckend. In der Kälte gesteht es leicht und man kann ein geschmackloses Stearopten durch Auspressen davon trennen. *Grafsmann* schlägt es als Arzneimittel vor. (Ueber brenzliches Birkenöl siehe bei den durch trockne Destillation erhaltenen ölartigen Producten.)

Wintersrindenöl. Nach *Cartheuser* zu $\frac{1}{5}$ p. c. in der Rinde von *Wintera aromatica L.* enthalten. Es ist gelb, riecht durchdringend, schmeckt terpentinartig, bitter und trennt sich nach einigen Monaten in Stearopten und flüssiges Oel. — Das Oel der Rinde von *Canella alba Murray* ist dickflüssig, dunkelgelb, schwerer als Wasser (*Cartheuser*).

Pappelöl. Durch Destillation mit Wasser aus den Knospen von *Populus nigra* zu erhalten. Farblos, angenehm riechend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Aether. Es ist leichter als Wasser (*Pelletier*).

Traubenkrautöl. Von *Bley* aus *Chenopodium ambrosioides* erhalten. Gelblich, sehr dünnflüssig, eigenthümlich riechend, von aromatischem, bitterlichem, brennendem Geschmack, leichter als Wasser und darin unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes, aromatisch riechendes, Schwefelsäure in ein rothes Harz. In Kalilauge ist es unlöslich, mit Ammoniak aber bildet es ein beständiges Liniment.

Dahlienöl. Durch Destillation der zu Brei geriebenen Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* mit Wasser zu erhalten. Leichter als Wasser, von sehr starkem Geruch, süfslichem, hintennach etwas scharfem Geschmack. An der Luft verwandelt es sich in ein braunrothes, in Alkohol unlösliches Harz. Mit Wasser mischt es sich leicht zu einer milchig bleibenden Flüssigkeit. Mit Wasser aufbewahrt sinkt es darin allmählig zu Boden, indem es dicklich und kristallinisch wird. Die Kristalle sollen Benzoesäure seyn. Das davon abgeprefste Oel kristallisirt nicht mehr (*Payen*).

Wandflechtenöl. Nach *Gumprecht* in *Parmelia parietina* enthalten. Es ist ein grünes Oel von butterartiger Consistenz, leichter als Wasser,

von unangenehmem, schimmelartigem Geschmack und Geruch. Von 20 Pfund Flechte erhielt er nur 5 Gran Oel.

Theeöl, flüchtiges. Es erstarrt leicht, ist citronengelb, leichter als Wasser, hat den Geruch des Thee's in hohem Grade und ist so betäubend, dafs es bei Menschen und Thieren als Gift wirken würde. In Verbindung mit Gerbestoff hat es diuretische und diaphoretische Wirkung. Beim Trocknen der Theeblätter geht ein grofser Theil verloren, weshalb man aus dem trocknen Thee, selbst aus dem reichhaltigsten, dem grünen Javanischen (Haysan), noch nicht 1 p. c. Oel erhält. *Mulder* stellte es dar, indem er den Thee mit Aether auszog, den gröfsten Theil desselben bei 25° verdampfte, etwas Wasser zumischte und destillirte. Durch Chlorcalcium wurde das Wasser entfernt und durch Verdampfung an der Luft das Oel von dem Aether, in dem es gelöst war, befreit.

Lindenblüthenöl (*Ol. Tiliae*) wurde von *Winkler* erhalten, indem er das über Lindenblüthen destillirte Wasser mit Kochsalz sättigte und mit Aether schüttelte, der das Oel auszog und beim freiwilligen Verdunsten zurückliefs. Es ist farblos, dünnflüssig, leicht zu destilliren, und wenig zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geneigt. Iod löst sich darin ohne Erhitzung.

Hollunderblüthenöl (*Ol. Flor. Sambuci*). Von *Sambucus nigra* durch wiederholtes Cohobiren des Wassers über frische Blumen zu erhalten. Ein festes kristallinisches, grünlichweifses Oel von bitterlich brennendem, hintennach kühlendem Geschmack. Es reagirt nicht sauer.

Pfeifenstrauchöl (*Ol. Philadelphi coronarii*) wurde von *Buchner* d. J. erhalten durch Ausziehen der Blumen mit Aether, der das flüchtige Oel und Fett löste. Er wurde abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, das ätherische Destillat und der Alkohol vermischt und letzterer durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim freiwilligen Verdampfen des Aethers blieb das Oel jedoch nicht ganz frei von Fett zurück. Auf dieselbe Weise erhielt er das Oel von *Reseda odorata*.

Jasminöl und *-Camphor*. Das Oel ist in den Jasminblüthen (*Jasminum offic.*) in sehr geringer Menge enthalten und wird daraus durch Ausziehen der frischen Blumen mit fettem Oel auf dieselbe Art wie Rosenöl erhalten. Das reine ätherische Oel setzt bei 6° Camphor ab, der weifs ist, in glänzenden Blättchen kristallisirt, geruchlos ist, dem Camphor ähnlich schmeckt, bei 12,5° schmilzt, leichter als Wasser ist, in dem er sich nur wenig löst, dagegen von Alkohol, Aether und Oelen leicht aufgenommen wird. Mit Iod erwärmt er sich schwach und bildet eine rothe, bald grasgrün werdende Verbindung. Durch Salpetersäure wird er leicht gelöst, nur theilweise durch Schwefel- und Salzsäure. In Essigsäure ist er unlöslich. Kalium oxidirt sich darin nicht. (*Herberger.*)

Oel von Syringa vulgaris. Man behandelt die frischen Blumenblätter mit Aether, wodurch man eine gelbliche Flüssigkeit erhält, die sich in zwei Schichten trennt, die obere enthält das flüchtige Oel. Man destillirt und läfst den mit übergegangenen Aether an der Luft verdampfen. Der Rückstand ist ein dickliches Oel, welches sich in ein gelbes flüssiges Oel und eine wachsähnliche Substanz durch Filtration trennen läfst. Mit der Zeit setzt es noch mehr davon ab. (*Favrot.*)

Oel von Acacia wird auf ganz gleiche Weise wie das vorhergehende erhalten und ist bis auf den Geruch diesem in allen äufseren Eigenschaften sehr ähnlich. (*Favrot.*)

Maiblumenaroma. In den Blüthen von *Convallaria majalis* enthalten. Es ist leichter als Wasser und darin unlöslich, riecht stark und ist dem Camphor ähnlich kristallinisch. (*Herberger.*)

Breaöl. Von *Bonastre* aus dem Harze des *Arbre à Bray* (*Arbol à Brea*-Harz) dargestellt. Es ist von gelblichgrüner Farbe, sehr starkem Geruch, leichter als Wasser und wird durch ¼ Salpetersäure braunroth gefärbt.

Bukköl. In den Blättern von *Diosma crenata* enthalten; von *Cadet* und von *Brandes* dargestellt. Es ist von goldgelber Farbe, stark reizendem scharfem Geschmack und Geruch, leichter als Wasser, in dem es etwas löslich ist. Es scheint kein Stearopten zu enthalten.

Oel aus dem Harze des *Arbre du Lançon.* Von *Bonastre* dargestellt. Es ist blafsgelb, nach Lohe riechend, leichter als Wasser. Färbt sich durch Salpetersäure erst rosenroth, dann violett, zuletzt schwarzbraun.

Courbaritöl. Aus dem Harze durch Destillation zu erhalten. Es ist farblos, leichter als Wasser, riecht angenehm, sehr stark, schmeckt brennend, gesteht nicht in der Kälte und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Durch Schwefelsäure wird es pomeranzengelb gefärbt. (*Paoli.*)

Ol. Myricae Gale. Durch Destillation der Blätter mit Wasser wird ein flüchtiges Oel in sehr geringer Menge (24 Pfund gaben nur 42 Gran Oel) erhalten. Es ist dunkelgelb, besitzt den Geruch der Pflanze, schmeckt anfangs milde, dann brennend und zusammenziehend; bei 12° schon wird es fest durch Absetzen des $^7/_{10}$ seines Gewichts betragenden Stearoptens. Spec. Gew. = 0,876. 100 Th. Alkohol lösen nur $2^1/_2$ Th. davon auf. In Aether ist es leicht löslich. Mit Iod färbt es sich grün, ohne zu verpuffen. Das gemischte Oel besteht aus 81,75 Kohlenstoff, 3,00 Wasserstoff, 15,25 Sauerstoff. (*Rabenhorst.*)

Biebergeilöl. Durch Destillation des Biebergeils mit Wasser zu erhalten. Es ist blafsgelb, von der Consistenz des Baumöls, bald leichter (*Bonn*) bald schwerer (*Brandes*) als Wasser, besitzt den Geruch des Biebergeils, schmeckt scharf und bitter, ist in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.

c) *Schwefelhaltige ätherische Oele.*

Flüchtiges Senföl (Ol. Sinapis aethereum). **Aus den Saamen von *Sinapis nigra L.* durch Destillation mit Wasser zu erhalten.** Man befeuchtet die zerstofsenen, durch Pressen möglichst von fettem Oele befreiten Saamen mit kaltem Wasser und destillirt erst nach vorhergegangener mehrstündiger Maceration in der Kälte, da das Oel durch den Einflufs des Wassers aus den Saamen, ähnlich wie das Bittermandelöl aus den bittern Mandeln, erst erzeugt wird und nicht fertig gebildet darin vorhanden ist. **Das mit dem Wasser überdestillirende Oel ist gelblich, von 1,038 spec. Gew. Durch Rectification für sich oder mit Wasser wird es farblos erhalten, von 1,015 spec. Gew. Seine Dampfdichte ist 3,4; es kocht bei 143°.** (*Dumas* und *Pelouze.*) Nach *Robiquet* und *Bussy* erhält man durch mehrstündiges Erhitzen des Senföls für sich bis zu 100° eine geringe Menge eines sehr flüssigen, farblosen, schwach ätherartig riechenden Oeles, was sich nicht mit Wasser mischt, demselben aber einen süfslichen Geschmack ertheilt. Auf freiem Feuer beginnt nach denselben Chemikern das Oel bei 110° zu sieden. Sein Kochpunkt steigt allmählig bis 155°. Von nun an verändert sich der Siedepunkt nicht merkbar, es geht ein farbloses Oel von 1,015 spec. Gew. über. Der zuerst abdestillirte Theil für sich erhitzt beginnt schon bei 90° zu sieden, bis zu 130° geht ein starkgefärbtes Oel von 0,986 spec. Gew. über; das erst zwischen 130 und 155° destillirende ist farblos und von 1,009 spec. Gew. — In 100 Th. Wasser lösen sich 2 Th. Oel. Alkohol und Aether lösen es sehr leicht, durch Wasserzusatz wird es daraus abgeschieden. Phosphor und Schwefel lösen sich in dem Oele in bedeutender Menge beim Erwärmen und scheiden sich beim Erkalten daraus krystallinisch ab. Es absorbirt Chlor unter Bildung von Salzsäure. Mit Kalium erwärmt bildet sich unter Explosion Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Mit Kalilauge gekocht entwickelt sich Ammoniak und Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und ein nicht

näher untersuchter Körper bilden sich gleichzeitig (*Dumas* und *Pelouze*). Mit Ammoniak verbindet sich das Oel direct zu einem weifsen, schön krystallisirenden Körper (s. Senfölammoniak). Beim Zusammenbringen mit Salpetersäure erwärmt es sich, es entwickelt sich Stickoxid und salpetrige Säure, während das Oel zuerst grün, dann rothgelb und dick wird. Bei längerer Einwirkung verschwindet das Oel ganz, unter Bildung einer schwefelgelben, porösen, harzigen Masse, die *Löwig Nitrosinapyharz* nennt. Von Wasser und Alkohol wird diefs nicht, von Aether nur schwer gelöst. Kalilauge löst es auf und Säuren scheiden es wieder in gelben Flocken daraus ab. Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure zersetzt sich das Harz in Schwefelsäure und Kleesäure unter gleichzeitiger Bildung einer neuen Säure, die leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol ist, nicht kristallisirt und zu einer rothen Masse eintrocknet, mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge giebt. Concentrirte Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak und concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure (*Löwig*). — Durch Behandlung von Senföl mit frischgefälltem Bleioxid in der Digestionswärme und zuletzt Verdampfen zur Trockne im Wasserbade wird jenem aller Schwefel entzogen. Destillirt man das Gemisch im Chlorcalciumbade mit Wasser, so wird eine stark ammoniakalische Flüssigkeit erhalten; in dem Rückstande ist nebst Schwefelblei eine kristallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz enthalten, welche *Simon Sinapolin* nennt. Es schmilzt bei 90°, zersetzt sich bei 170—180°. Durch Salpetersäure wird es in eine Säure verwandelt. Schwefelsäure bräunt es. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}\ H_{50}\ N_8\ O_4$.

Senfölammoniak.

Mit Ammoniak verbindet sich das Senföl direct zu einem in Prismen mit rhombischer Basis kristallisirenden weifsen Körper, der nach der Formel $C_8\ H_{16}\ N_4\ S_2$ oder $C_8\ H_{10}\ N_2\ S_2 + N_2\ H_6$ zusammengesetzt ist. Das Senfölammoniak ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, geruchlos, bitterschmeckend, schmilzt bei 70° und gesteht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Seine Lösung reagirt neutral. Durch Kalilauge wird es nur sehr allmählig und unter Bildung von Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und Ammoniak zersetzt. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf. Durch Quecksilberchlorid entsteht in seiner Lösung ein weifser, mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag (*Will* und *Varrentrapp*); mit salpetersaurem Silberoxid ein weifser Präcipitat (*Aschoff*), der nach *Löwig* 1 At. Senfölammoniak und salpetersaures Silberoxid enthält. Versucht man das Ammoniak durch Salpetersäure zu entziehen, so erhält man die Zersetzungsprodukte dieser Säure mit dem Oele. — Wird das Senfölammoniak mit 5 Th. Quecksilberoxid zusammengerieben, so bildet sich unter Erwärmung Schwefelquecksilber, und eine nicht kristallisirbare, zu einer zähen Masse eintrocknende Substanz, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. Sie reagirt stark alkalisch, entwickelt mit Alkalien kein Ammoniak, sondern zersetzt Ammoniaksalze beim Erwärmen und sättigt Säuren (*Bussy* und *Robiquet*). Nach *Simon* erhält man dieselbe Substanz auch durch frischgefälltes Bleioxid aus dem Senfölammoniak. Aber diefs Produkt soll zwei Substanzen enthalten, von denen nur die eine alle eben angeführten Eigenschaften besitzt; die zweite aber ist fest und unlöslich in Aether.

Anhang zum Senföl.

Der schwarze sowohl wie der weifse Senf enthalten eine dem Emulsin sehr ähnliche, von *Bussy Myrosyn* genannte Substanz, die man erhält, wenn man weifsen Senf mit kaltem Wasser auszieht und die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur, die nicht 40° überschreitet, zur Syrupsconsistenz verdampft, mit Alkohol versetzt, wodurch das Myrosyn gefällt wird; der Niederschlag wird in Wasser gelöst und bei gelinder

Temperatur zur Trockne verdampft. In seinen äufseren Eigenschaften ist er dem Emulsin sehr ähnlich, giebt in Wasser eine schleimige durchsichtige Lösung, die durch Wärme schon bei 60°, durch Alkohol und Säuren leicht coagulirt wird. Man hat noch kein Mittel gefunden, es vom Albumin zu trennen. Versucht man das Myrosyn aus dem schwarzen Senf darzustellen, so gelingt diefs nicht, weil darin zugleich die später zu beschreibende Myronsäure enthalten ist, die damit in Berührung bei Gegenwart von Wasser, unter Umsetzung der Elemente beider, die Entstehung von flüchtigem Senföl veranlafst. Dafs das Myrosyn des schwarzen und weifsen Senfs identisch ist, geht deutlich daraus hervor, dafs wenn man schwarzen Senf, dessen Myrosyn durch Wärme oder Alkohol coagulirt, also unwirksam gemacht worden ist, so dafs er mit Wasser angerührt keine Spur von Senföl mehr erzeugt, mit Myrosyn aus weifsem Senf mengt, alsbald die Bildung des Oels in unverminderter Menge stattfindet. Weder mit dem Emulsin aus bittern Mandeln noch mit Bierhefe erzeugt die Myronsäure Senföl, ebensowenig als Amygdalin mit Myrosyn oder Bierhefe Bittermandelöl zu erzeugen im Stande ist.

Myronsäure. Von *Bussy* aus dem schwarzen Senfsaamen abgeschieden, worin sie mit Kali verbunden vorkommt. Wird durch Zersetzung des myronsauren Kali's mittelst Weinsäure oder des myronsauren Baryts mittelst Schwefelsäure erhalten. — Die Myronsäure ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt deutlich sauer und bildet, aus ihren Salzen abgeschieden, beim Verdampfen eine syrupartige, nicht kristallisirbare Masse; sie ist nicht flüchtig, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether; die Auflösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure löst die Säure auf, beim Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Die Analyse ist von *Bussy* noch nicht mitgetheilt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Blei- und Silberoxid bildet sie in Wasser lösliche, geruchlose und bitter schmeckende Salze, deren Auflösungen, mit Myrosyn versetzt, Senföl bilden.

Myronsaures Kali. Zur Darstellung dieses Salzes wird das getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels scharf gepreifste Senfmehl zuerst mit Alkohol von 85° erschöpft, gepreifst und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässerige Auflösung wird nach dem Verdampfen mit Weingeist behandelt, wodurch schleimige Substanzen abgeschieden werden. Das Filtrat liefert beim Verdunsten Kristalle von myronsaurem Kali, die durch Waschen mit schwachem Weingeist rein erhalten werden. — Durchsichtige, an der Luft unveränderliche Kristalle, löslich in Wasser, unlöslich in starkem Weingeist. Schmeckt kühlend bitter, verliert bei 100° kein Wasser, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Rücklassung von schwefelsaurem Kali. Die Auflösung wird durch Erd- und Metalloxidsalze nicht gefällt; Weinsäure und Platinchlorid zeigen darin das Kali an.

Durch Ausziehen des schwarzen Senfs mit starkem Alkohol, Verdampfen der Lösung, Behandlung des Rückstandes mit Aether erhielt *Simon* das *Sinapisin*, einen indifferenten Stoff, der sich den unverseifbaren kristallinischen Fetten ähnlich verhält. Behandelt man den rückständigen Saamen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, übersättigt diese mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, so geht eine Säure, der Essigsäure oder Ameisensäure nicht unähnlich, mit dem Wasser über. Sie bildet sehr leichtlösliche, schwer kristallisirbare Salze. Das Bleisalz ist schon in 4 — 5 Th. Wasser löslich.

Wenn man weifsen Senf, nachdem er durch Pressen von fettem Oele befreit ist, mit Wasser behandelt, so erzeugt sich trotz seines Myrosyngehaltes kein Senföl, sondern eine eigenthümliche scharfe Substanz. Durch Alkohol oder Wärme kann ihre Bildung ebenso wie die des Senföls aus schwarzem Senf verhindert werden. Vorhergehende Extraction mit Aether ist ohne Einfluss.

Nach *Henry* und *Garot* erhält man auf ganz dieselbe Weise, wie *Bussy*

zur Darstellung des myronsauren Kali's angiebt, sowohl aus weifsem wie aus schwarzem Senf eine identische Substanz, welche sie *Sulfosinapin* (diesen Namen hat *Berzelius* in *Sinapin* umgeändert) nennen. Es entging ihnen also jedenfalls in dem aus schwarzem Senf dargestellten Körper der bedeutende, wesentliche Gehalt an feuerbeständigem Alkali. Aufserdem ist es nicht möglich, dafs die aus weifsem Senf dargestellte Substanz damit identisch sey; denn da beide Saamen Myrosyn nach *Bussy* enthalten, so müfsten sie bei einem Gehalt an myronsaurem Kali auch beide ätherisches Senföl liefern.

Meerrettigöl (*Ol. Armoraciae*), von *Cochlearia armoracia*. Es ist ein hellgelbes Oel, schwerer als Wasser, in dem es zwar nur wenig löslich ist, ihm aber seinen scharfen beifsenden Geschmack und ausnehmend starken Geruch mittheilt. Diese Lösung reagirt nicht auf Lackmuspapier, wird aber durch Blei- und Silbersalze gefällt, indem die Metalle sich mit dem im Oele enthaltenen Schwefel verbinden. Es ist leicht löslich in Alkohol. Bei langem Aufbewahren verwandelt es sich zuletzt ganz in nadelförmige, silberglänzende Kristalle, die denselben Geschmack und Geruch wie das Oel besitzen. Diese Kristalle schmelzen, verflüchtigen sich ohne Rückstand und sind schwerlöslich in Alkohol. Diesem Oele verdankt der Meerrettig seine blasenziehende Wirkung.

Löffelkrautöl (*Ol. Cochleariae*), von *Cochlearia officinalis*. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, selbst im Geruch; ist schwerer als Wasser, gelblich, leicht löslich in Spiritus, mit dem es überdestillirt werden kann.

Knoblauchöl. Wird erhalten durch Destillation von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser. Es ist sehr flüchtig und geht daher gleich zu Anfang der Destillation über. Es ist schwerer als Wasser, leichtlöslich in Alkohol, hat einen sehr durchdringenden Geruch und Geschmack, ähnlich den vorhergehenden Oelen, und erregt wie diese auf die Haut gebracht starken Schmerz. Es soll frischgefälltes Eisenoxidulhydrat schwarz färben, nicht aber Wismuth- oder Bleioxid. Ein ganz ähnliches Oel erhält man durch Destillation der *Zwiebeln* (*Allium Cepa*).

Stinkasantöl (*Ol. Asae foetidae*). In dem Gummiharze von *Ferula Asa foetida* enthalten. Es ist wasserhell, leichter als Wasser, von sehr widrigem Geruch, schmeckt anfangs milde, dann sehr kratzend. Es löst sich leicht in Alkohol und enthält wie die vorhergehenden Schwefel. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme in Oxalsäure, Schwefelsäure und eine gelbe bittere Substanz verwandelt. Mit Quecksilber gerieben bildet es Schwefelquecksilber, und mit Kalium erwärmt bildet sich Schwefelkalium unter Absatz von Kohle.

Auch das Oel des Wasserpfeffers (*Polygonum hydropiper*), sowie das von Aron (*Arum maculatum*), ist wohl zu diesen schwefelhaltigen scharfen Oelen zu zählen.

Oel von Lepidium latifolium. Nach *Steudel* erhält man durch Destillation der frischen Blätter ein im Wasser niedersinkendes Oel nebst einem milchigen, stark riechenden, scharf schmeckenden Wasser, welches an der Luft, ebenso durch Kohle und durch Chlor seinen Geruch verliert, Silbersalze allmählig schwarz fällt und metallisches Silber mit der Zeit schwärzt.

Hopfenöl. Durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens (*Humulus Lumulus*) oder des *Lupulins* mit Wasser. Es ist nach *Payen* und *Chevalier* ein dünnflüssiges, wenig gefärbtes, betäubend nach Hopfen riechendes, scharf schmeckendes, sehr flüchtiges Oel. Sein spec. Gew. ist = 0,910. Es ist ziemlich löslich in Wasser, schwärzt metallisches Silber, und beträgt ohngefähr $^{3}/_{10}$ Procent der Hopfenzapfen.

Anhang zu den flüchtigen Oelen.

Als Anhang zu den flüchtigen Oelen sollen hier einige flüchtige Pflanzenstoffe beschrieben werden, die insofern mit Stearopten Aehnlichkeit

haben, als sie flüchtige, meist kristallinische und mit Wasser überdestillirbare Körper sind.

Helenin. Aus der Alantwurzel (*Inula Helenium*) durch Ausziehen der frischen Wurzel mit heifsem Alkohol. Auch durch Destillation mit Wasser kann es sehr rein, aber in kleiner Menge erhalten werden. Es kristallisirt in vierseitigen weifsen Prismen von äufserst schwachem Geschmack und Geruch, die leichter als Wasser sind, worin es unlöslich ist. Von heifsem Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst und durch Zusatz von Wasser gefällt. In ätherischen Oelen und Kreosot ist es in jedem Verhältnifs löslich. Es schmilzt bei 72°, siedet bei 275—280° und verflüchtigt sich schon vorher unter Verbreitung eines schwach aromatischen Geruchs, wobei es jedoch zum Theil verändert wird. Wird es bei gelinder Temperatur geschmolzen, so bildet es beim Erkalten eine kristallinische Substanz; einer höheren Temperatur ausgesetzt gesteht es beim Abkühlen zu einer dem Colophonium ähnlichen Masse. Von wässerigem Kali wird es gelöst und durch Säuren unverändert aus dieser Lösung gefällt. Durch schmelzendes Kali wird es verkohlt. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt verbindet es sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, die durch Wasser schon zersetzt wird und wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht werden konnte (*Gerhardt*). Nach *Dumas* besteht das *Helenin* aus 76,9 Kohlenstoff, 8,8 Wasserstoff, 14,3 Sauerstoff; er berechnet hiernach die Formel $C_{14} H_{18} O_2$. *Gerhardt* fand in 100 Th. 77,32—77,98 Kohlenstoff, 8,45—8,62 Wasserstoff, 14,12—13,50 Sauerstoff; er berechnet hiernach und nach der Analyse mehrerer Zersetzungsprodukte die Formel $C_{15} H_{20} O_2$. — *Nitrohelenin* wird erhalten, wenn man das Helenin so lange mit mäfsig concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis sich das Produkt vollkommen in Ammoniak löst. Man tröpfelt dann die salpetersaure Lösung in Wasser, wodurch das Nitrohelenin als gelber Niederschlag gefällt wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und wird durch Säuren aus dieser Lösung als rothe Gallerte gefällt. Es ist nicht flüchtig, wenig in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Salpetersäure. Durch einen Ueberschufs dieser letzteren wird es in Kleesäure verwandelt. Durch schmelzendes Kali wird es verkohlt unter Ammoniakentwickelung. Es enthält 56,69 Kohlenstoff, 6,15 Wasserstoff. Der Stickstoffgehalt wurde nicht bestimmt. Hiernach ist es wahrscheinlich nach der Formel $C_{15} H_{18} O_2 + N_2 O_4$ zusammengesetzt. — Wird Chlor über geschmolzenes Helenin geleitet und die erhaltene klebrige Masse mit Alkohol ausgekocht, so setzen sich beim Erkalten gelbe Flocken daraus ab, die 48,3 Kohlenstoff, 5,6 Wasserstoff, 36,9 Chlor enthalten, was der Formel $C_{15} H_{20} Cl_4 O_2$ entspricht. Das *Chlorwasserstoff-Chlorhelenin* ist ein gelbes Pulver, leichter als Wasser, worin es sich nicht löst; löslich in Aether und kochendem Alkohol. Mit Aetzkalk erhitzt liefert es Naphtalin. — Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man aus dem Helenin einen ölartigen Körper, den man durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von beigemengtem Helenin befreit; die Säure wird dann durch Wasser entfernt und das Oel über Chlorcalcium getrocknet. Es wird *Helenen* genannt und enthält 91,20 Kohlenstoff, 8,87 Wasserstoff, was der Formel $C_{15} H_{16}$ entspricht. Es entsteht sonach aus dem Helenin, indem dieses $2H_2O$ verliert. Es ist farblos, flüssig, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und schwachem Geruch, siedet bei 200°. In der Kälte wird es weder von rauchender Schwefelsäure noch von Salpetersäure zersetzt. (*Gerhardt.*)

Asarin oder *Asarit.* Zu erhalten aus der trocknen Wurzel von *Asarum europaeum* durch Destillation mit 8 Th. Wasser, bis 3 Theile übergegangen sind. Es kristallisirt zum Theil im Retortenhalse, zum Theil beim Abkühlen des Destillates. Es schiefst in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Tafeln an, riecht und schmeckt aromatisch camphorartig, schmilzt in siedendem Wasser und läfst sich in der Hand wie Wachs kneten. Nach *Gräger* ist sein spec. Gew. = 0,95 und sein Schmelzpunkt bei 70°; nach *Blanchet* und *Sell* schmilzt es bei 40° und erstarrt

bei 27°. Es verflüchtigt sich ohne Rückstand. Seine Dämpfe reizen sehr zum Husten. Es beginnt bei 280° zu sieden, indem der Kochpunkt bald auf 300° steigt, wo es sich zersetzt ohne zu sublimiren. Es ist schwerlöslich in Wasser, welches jedoch den Geschmack davon annimmt. Von Alkohol wird es leicht gelöst und durch Wasser daraus gefällt. Nach *Blanchet* und *Sell* besteht es aus 69,42 Kohlenstoff, 7,79 Wasserstoff und 22,79 Sauerstoff, was der Formel $C_8 H_{11} O_2$ entspricht. Sie halten es für ein Hydrat eines in der Wurzel enthaltenen und daraus durch Alkohol extrahirbaren Oeles, welches sie auch analysirten und darin 75,41 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff, 14,83 Sauerstoff fanden. Nach diesen Resultaten ist es jedoch nicht möglich, das Asarin als eine Verbindung eines Atoms dieses Oeles mit 1 At. Wasser zu betrachten, da das berechnete Resultat von dem gefundenen zu sehr abweicht.

Nicotianin. Wird erhalten durch Destillation von Tabaksblättern mit wenig Wasser. Man gewinnt aus 1 Pfund Blätter kaum 2 Gran einer fettigen, nach Tabaksdampf riechenden, aromatisch und bitter schmeckenden Substanz, die sich beim Erhitzen verflüchtigt, in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Alkohol und Aether ist. Von Kali wird es gelöst, nicht von verdünnten Säuren.

Anemonin. (Anemonen- oder Pulsatillen-Camphor.) Von *Heyer* entdeckt, von *Vauquelin*, *Robert*, *Schwartz*, neuerdings von *Löwig* und *Weidmann*, zuletzt von *Fehling* untersucht. Es findet sich im Kraute von *Anemone Pulsatilla*, *nemorosa* und *pratensis*.

Es wird durch Destillation des frischen Krautes der genannten Pflanzen erhalten, indem man sie mit ihrem doppelten Gewichte Wasser übergiefst, die Hälfte davon abdestillirt und von dem Destillate wiederum ein Achtel überdestillirt, woraus sich dann nach einigen Wochen das Anemonin in Kristallen absetzt. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt und verdampft bei höherer Temperatur in offener Luft, indem es einen sehr stechenden Geruch verbreitet und die Augen stark reizt; doch kann es nicht unzersetzt destillirt werden. Es besitzt einen höchst brennenden Geruch, ist in Wasser wenig, in Aether leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt unter Entwickelung von Stickoxid. Chlor, Brom und Iod zeigen keine auffallende Einwirkung darauf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte gelöst und kann durch Wasser daraus unverändert abgeschieden werden. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Auch von verdünnter Schwefelsäure wird es bei längerem Kochen verändert. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in Anemoninsäure. (*Löwig.*) Er fand bei der Analyse des Anemonins 55,70 Kohlenstoff, 4,30 Wasserstoff, 40,00 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_7 H_6 O_4$ berechnet.

Fehling fand, dafs das Anemonin in heifsem Alkohol leichtlöslich, schwerlöslich in Aether und Wasser ist. Bei der Lösung in Alkohol hinterliefs es stets einen in den drei genannten, sowie in fetten und ätherischen Oelen unlöslichen, weifsen, pulverförmigen Körper. Es kristallisirt aus der spirituösen Flüssigkeit. Er stellte vier sehr übereinstimmende Analysen mit zu verschiedener Zeit dargestellter Substanz an, welche im Mittel 62,85 Kohlenstoff, 4,37 Wasserstoff und 32,78 Sauerstoff gaben, woraus er die Formel $C_5 H_4 O_2$ berechnet. Durch Kochen von Bleioxid mit Anemonin und Wasser erhielt er eine kristallinische Verbindung, deren Analyse mit der berechneten Zusammensetzung $C_{15} H_{12} O_6 PbO$ übereinstimmt.

Anemoninsäure wird nach *Löwig* erhalten durch Kochen von Anemonin mit Barytwasser. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid vermischt. Es fällt *anemoninsaures Bleioxid* als gelber Niederschlag nieder, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Auflösung der Anemoninsäure wird zur Trockne verdampft. Sie stellt eine braune, durchscheinende, spröde, nicht kristallinische Masse dar, die sich leicht zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben läfst. Aus der Luft zieht sie schnell Feuchtigkeit an, ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether.

Sie schmeckt stark sauer, röthet Lackmus und zersetzt die kohlensauren Salze. Durch trockne Destillation wird sie zersetzt. Ihre Salze sind nicht kristallisirbar. *Löwig* stellt die Formel $C_7 H_8 O_5 + aq$ dafür auf.

Anemonsäure scheidet sich nach *Schwartz* neben dem Anemonin aus dem destillirten Wasser der Anemone und ist in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich. Durch Alkalien wird sie gelb gefärbt und zerfällt in zwei Körper, von denen der eine in Kali löslich, der andere darin unlöslich ist. Das Wasser soll frisch destillirt noch ein hellgelbes, scharfes Oel enthalten, was durch den Zutritt der Luft zuerst in Anemonin, dann in Anemonsäure übergeht.

Vanillecamphor. Kleine biegsame Blättchen oder Nadeln, in der Hitze schmelzend und Dämpfe gebend, die weder stechend noch hustenerregend sind. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, diese Lösungen sind neutral (*Bley*).

Quassiacamphor. Nach *Bennerscheidt* in dem Holze von *Quassia amara* in geringer Menge enthalten. Er kristallisirt in weifsen Tafeln, welche dem Holze ähnlich riechen, leichter als Wasser und darin in der Wärme etwas löslich sind.

Tangin- oder *Tanghincamphor.* Nach *Henry* wird er erhalten, wenn man die durch Auspressen von fettem Oele befreiten Tangin-Mandeln (von *Tanghinia madagascariensis*) mit Aether auszieht. Die beim freiwilligen Verdampfen der Lösung erhaltenen Kristalle werden durch Lösen in Weingeist gereinigt. Sie sind durchsichtig und verwittern an der Luft, schmelzen leicht zu einer harzähnlichen Masse ohne sich zu verflüchtigen, reagiren nicht auf Lackmus, schmecken erst bitter, dann aufserordentlich brennend wie Bertramwurzel. Der Tangincamphor ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und daraus fällbar durch Wasser. Von Aether wird er leicht gelöst. Säuren verbinden sich nicht damit. Schon in kleinen Mengen wirkt er giftig, tödtlich.

Massoycamphor und Oele. Die Massoyrinde enthält nach *Bonastre* eine weifse, pulverige, etwas rauh anzufühlende, wenig riechende und schmeckende Substanz, welche schwerer als Wasser ist, von Alkohol, Aether und Essigsäure gelöst und von Salpetersäure gelb gefärbt wird. Er nennt sie *Massoycamphor.* Ferner enthält diese Wurzel zwei Oele. Das eine ist leichter als Wasser, farblos, sehr dünnflüssig, von scharfem, stechendem Geschmack, sassafrasähnlichem Geruch, wird von Alkohol, Aether und Essigsäure leicht gelöst und von Salpetersäure kirschroth gefärbt. Das zweite Oel ist minder flüchtig und flüssig, auch von schwächerem Geruch, aber scharfem Geschmack. Bei $-10°$ ist es weich. Es färbt sich in der Kälte hochroth mit Salpetersäure, beim Erhitzen des Gemenges bildet sich Oxalsäure. Mit Alkalien verbindet es sich nur unvollkommen.

Aurikelcamphor. Nach *Hünefeld* in der frischen Wurzel von *Primula Auricula* enthalten. Er bildet lange, durchsichtige Prismen, welche Pfeffermünze nicht unähnlich riechen. — In der Wurzel von *Primula veris* findet sich eine ähnliche Substanz, welche in zarten weifsen Nadeln kristallisirt erhalten werden kann, nach Fenchel und Knoblauch riecht und *Primelcamphor* genannt wird. (*Hünefeld.*)

Cantharidin, Cantharidencamphor. In den Canthariden (*Lytta ruficollis*, auch *Gigas* und *vittata*) enthalten; von *Robiquet* entdeckt. Man zieht die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit heifsem Alkohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft, mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das *Cantharidin* in glimmerartigen Blättchen niederfallen läfst, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist unlöslich in Wasser; in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber davon gelöst. Es ist leicht in heifsem Alkohol löslich und kristallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es leicht auf.

Von Essig- und Salzsäure wird es nicht gelöst. Beim Erhitzen schmilzt es, bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig (*L. Gmelin*). Dieser Substanz verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung. — Nach *Regnault* ist es nach der Formel $C_{10} H_{12} O_4$ zusammengesetzt und enthält in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,04 Wasserstoff und 32,28 Sauerstoff.

Kautschuk (Cautchuc).

Synonyme: Elastisches Gummi oder Harz, Federharz, Lederharz (Gummi elasticum, Resina elastica, Resina Cautschuc).

Im Anfang des vorigen Jahrhunderts wurde das Kautschuk in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Notiz darüber verdankte man *de la Condamine* 1751. Nachher lieferten viele Chemiker Beiträge zu seiner Kenntnifs, so: *Macquer, Achard, Fourcroy* u. A.; in neuester Zeit *Faraday, Lüdersdorff*. Zuletzt wurden die Produkte seiner trocknen Destillation von *Trommsdorff, Gregory, Bouchardat* und vorzüglich von *Himly* untersucht. — Man weifs jetzt, dafs mehrere Arten von milchgebenden Bäumen, vorzüglich *Siphonia elastica Pers. (Jatropha elastica L., Hevea guianensis Aubl, Siphonia Cahuchu Rich.)*, ferner *Tabernaemontana elastica Spr. (Urceola elastica Roxb.)*, *Lobelia Caoutchouc Humb.*, mehrere Ficusarten u. a. Kautschuk liefern.

§. 198. Das Kautschuk wird in der Form von Flaschen, wie es meistens in den Handel kommt, erhalten, indem man den aus absichtlich in die Bäume gemachten Einschnitten ausfliefsenden Milchsaft auf ungebrannte Thonformen streicht und dieses so oft nach jedesmaligem Trocknen wiederholt, bis der Ueberzug die passende Dicke besitzt. Ueber Flammenfeuer wird es vollständig getrocknet und dabei beraucht, woher die äufserlich schwarze Färbung rührt. Durch Zerschlagen oder Aufweichen in Wasser kann die Thonform herausgenommen werden. In neuerer Zeit wird der Milchsaft selbst in ganz damit angefüllten Flaschen bisweilen nach Europa gebracht. Dieser Saft ist gelblich, dick, dem Rahme ähnlich. Er riecht etwas säuerlich und faul in Folge der Verderbnifs von darin aufgelöstem Pflanzeneiweifs. Beim Erhitzen wird dieses coagulirt und bewirkt hierdurch das Agglutiniren des emulsionsartig suspendirten Kautschuk's. Der Saft enthält hiervon nach *Faraday* in 100 Th. 32 Th., 2 Th. Pflanzeneiweifs, 7 Th. einer stickstoffhaltigen, braunen, in Wasser und Alkohol löslichen, 3 Th. einer darin unlöslichen Substanz und 56 Th. Wasser.

§. 199. *Eigenschaften.* Das Kautschuk ist im reinsten Zustande durchsichtig und farblos; an frischen Schnittflächen klebt es sehr fest zusammen, hat ein spec. Gew. von 0,925, ist vollkommen elastisch. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; wird es rasch stark ausgedehnt, so entwickelt sich dabei viel Wärme und freie Elektricität. Wenn es einmal aus dem Safte abgeschieden ist, so besitzen wir kein Mittel, es wieder in diesen emulsionsartigen Zustand zu versetzen. In Wasser gekocht quillt es auf und wird sehr weich, ohne sich im geringsten zu lösen. Ebenso verhält es sich gegen Al-

kohol. In weingeistfreiem Aether ist es löslich und das berufste hinterläfst Rufs und fremde Stoffe. Nach Verdunstung des Aethers bleibt es mit seinen ursprünglichen Eigenschaften und einer lange Zeit, wie im frischen Zustande, leicht anhaftenden Oberfläche zurück. Die ätherische Lösung wird durch Alkohol gefällt. In Steinöl schwillt es zu seinem 30-fachen Volumen an. In rectificirtem brenzlichem Oel, sowohl in dem aus Steinkohlen- wie aus Holztheer erhaltenen, löst es sich in der Wärme in jedem Verhältnifs. Wenn es die letzten Antheile dieser Lösungsmittel wieder abgeben soll, mufs es in Wasserdampf getrocknet werden. Auch in Terpentinöl und einigen andern ätherischen Oelen ist es löslich. Diese hinterlassen jedoch geringe Mengen von Harz beim Verdampfen, wodurch das Kautschuk lange schmierig bleibt und beim völligen Austrocknen spröde wird. In 20 Th. Schwefelkohlenstoff löst es sich nach *Lampadius* vollkommen. An der Luft wird es nicht verändert, und von Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Ammoniakgas, schwefligsaurem Gas u. a. nicht angegriffen. Nur concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken, jedoch langsam und indem sie sich selbst zersetzen, darauf ein. Bis zu 120° erhitzt schmilzt das Kautschuk und bleibt nach dem Erkalten schmierig. In sehr dünnen Lagen trocknet es jedoch allmählig wieder, aber oft erst nach Jahresfrist. Nach *Faraday* besteht das reine, aus dem Milchsaft erhaltene und durch vieles Waschen mit Wasser von allen fremden Bestandtheilen möglichst befreite Kautschuk aus 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff.

Die Anwendung des Kautschuks zum Auslöschen von Bleistiftstrichen, zu elastischen Röhren, zu Schuhen, besonders aber zu wasserdichten Zeugen, ist sehr verbreitet. Letztere, zuerst von *Macintosh* verfertigt, werden dargestellt, indem man das Zeug auf der einen Seite mit einer dicken Lösung von Kautschuk in einer Mischung von Steinkohlentheeröl und Terpentinöl bestreicht, mit Hülfe eines den Pflasterstreichmaschinen sehr ähnlichen Apparates. Zwei so bestrichene Zeuge werden durch Walzen aufeinander gepreſst und in mit Wasserdampf geheizten Zimmern getrocknet. — Durch Einweichen gewöhnlicher Kautschukflaschen in Aether und nachheriges vorsichtiges Aufblasen kann man sehr dünne Ballons daraus darstellen.

Produkte der Destillation des Kautschuks.

Das weifse, trübe, im Handel vorkommende Kautschuk enthält 13,7 Procent Wasser, die es über Schwefelsäure verliert, an der Luft aber wieder allmählig aufnimmt. Wird es der Destillation unterworfen, so zersetzt sich zuerst das darin enthaltene Pflanzeneiweifs bei einer Temperatur, wo das Kautschuk unzersetzt schmilzt. Diese ersten Produkte sind ihrer Menge nach gering. Es entwickelt sich Kohlensäure, Kohlenoxid, ammoniakalisches Wasser, ein höchst widrig riechendes, in Aether lösliches Oel, welches sich mit Säuren verbindet und durch Alkalien wieder davon getrennt werden kann. Es wird von der Luft leicht verändert, selbst in seinen Verbindungen mit Säuren. — In der Flüssigkeit findet man noch eine an Ammoniak gebundene Säure, die *Himly* für wenig verschieden von Brenzschleimsäure hält.

Nachdem diese Produkte übergegangen sind, mufs die Hitze sehr gesteigert werden, ehe das Kautschuk aufs Neue ins Kochen kommt; man

entfernt dann schnell das meiste Feuer und es geht nun zuerst ein gelbliches, dann ein braunes, zuletzt bei sehr hoher Temperatur ein schwarzes Oel über und nur Kohle bleibt in der Retorte.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhält man Oele von verschiedenem Kochpunkt, die alle eine ähnliche Zusammensetzung wie Terpentinöl haben. Das flüchtigste kocht schon bei 33° und hat ein spec. Gew. von 0,654. Das am schwersten flüchtige destillirt erst bei einer Temperatur von 360° und mehr über (*Himly*). Als *Gregory* das bei 36° kochende Oel mit Schwefelsäure behandelte, wurde diese geschwärzt, es entwickelte sich schweflige Säure, und durch Vermischen mit Wasser schied sich ein Oel ab, dessen Siedpunkt höher als 220° war.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhielt *Himly* ein Oel, welches zwischen 140° und 200° überdestillirte. Dieses wurde mit 1 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser, dann mit Kalilösung und Wasser geschüttelt, destillirt und nur der zwischen 166° und 170° übergehende Theil aufgefangen; dieser wurde mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, in Alkohol gelöst, durch Wasser daraus geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und einigemale über Baryterde und dann über Kalium rectificirt. Dieses Oel hat *Himly Cautschin* genannt; es destillirt bei 171°, hat ein spec. Gew. von 0,842. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,461. Es erstarrt noch nicht bei —39°. Auf Papier hinterläfst es einen Flecken. Es löst sich fast nicht in Wasser, löst aber selbst viel davon auf. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in jedem Verhältnifs. Kalium wirkt nicht darauf ein. Wasserstoffsuperoxid verharzt es, die Metallsuperoxide sind ohne Wirkung. Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas zu einer Säure, die mit Barytsalz eine lösliche Verbindung giebt. Nach der Analyse besteht es aus 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff $= C_5 H_8$. — Chlor und Brom verbinden sich damit unter Bildung von Wasserstoffsäuren. Das *Chlorcautschin* ist schwer flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, hat ein spec. Gew. von 1,443; mit kohlensauren Alkalien zersetzt es sich nicht, durch Destillation wird immer etwas Salzsäure gebildet. Bei der Destillation mit Basen entsteht ein weniger Wasserstoff haltendes Oel. Es besteht aus 70,07 Kohlenstoff, 9,57 Wasserstoff, 20,36 Chlor $= C_{10} H_{18} Cl_2$ (*Himly*).

Bouchardat hielt die letzte Vorlage bei der Destillation in einer künstlichen Kältemischung sehr kalt. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die schon unter 0° siedet, wohl identisch mit *Faraday's* Doppelt-Kohlenwasserstoff. Sie ist gemischt mit einem zweiten Oele, dem *Cautchen*, welches erst zwischen +10° und 18° destillirt und in einer Kältemischung kristallisirt erhalten werden kann. Bei —10° schmelzen die Kristalle und destilliren bei +14°. *Bouchardat* erhielt in der ersten Vorlage noch ein sehr schwerflüchtiges Oel, welches erst bei 315° siedet, aber bei keinem Kältegrade gesteht. Er nennt es *Heveen*. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs löslich. Es absorbirt sehr rasch Chlor und nimmt Wachsconsistenz dadurch an. Mit Alkalien verdickt es sich und nimmt Sauerstoff auf. Durch concentrirte Schwefelsäure verdickt es sich zuerst, es scheidet sich dann ein klares Oel ab, welches die gröfste Aehnlichkeit mit Eupion besitzt. Das Heveen enthält dasselbe Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff wie das ölbildende Gas.

Harze (Resinae).

Die *Harze* kommen vorzüglich in Pflanzen vor; sie fliefsen entweder aufgelöst in ätherischem Oel aus der Rinde als sog. Balsame und erhärten an der Luft, oder sie sind in dem Innern von Stämmen und Wurzelstöcken abgelagert. In dem Mineralreich kommen die sogenannten fossilen Harze vor, deren Ursprung sich auf vorweltliche Vegetationen zurückführen läfst.

Nachweisbar besteht zwischen den Harzen und den flüchtigen Oelen, in denen sie gelöst vorkommen, ein gewisser Zusammenhang. Alle Harze

ohne Ausnahme enthalten Sauerstoff, und sehr viele ätherische Oele verharzen sich an der Luft, indem sie Sauerstoff daraus aufnehmen. Diese Thatsache kann nicht geläugnet werden, aber man würde zu weit gehen, wenn man daraus folgern wollte, dafs die Harze Oxide sind von ätherischen Oelen, einfache Verbindungen derselben mit Sauerstoff. Es ist bei den ätherischen Oelen erwähnt worden, dafs Terpentinöl und die meisten andern sauerstofffreien ätherischen Oele eine Art von Verpuffung zeigen, wenn sie mit Iod in Berührung gebracht werden; diese Erscheinung beruht darauf, dafs das Iod diesen Oelen Wasserstoff entzieht, der sich mit einer Portion Iod zu Iodwasserstoff vereinigt, eine andere Portion Iod tritt an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Ein Körper also, dessen Wasserstoffverbindung (Iodwasserstoffsäure) an der Luft ihren Wasserstoff verliert, dessen Verwandtschaft also zum Wasserstoff aufserordentlich gering ist, dieser Körper entzieht den ätherischen Oelen eine gewisse Quantität Wasserstoff; offenbar ist dieser durch Iod ersetzbare Wasserstoff in diesen Oelen noch schwächer gebunden als in der Iodwasserstoffsäure. Wenn die Wirkung des Sauerstoffs der Luft, wie man kaum zweifeln kann, der Wirkung des Iods ähnlich ist, so verharzen sich die flüchtigen Oele auf die Weise, dafs eine gewisse Menge von ihrem Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt wird durch Sauerstoff. Der hinweggenommene Wasserstoff verwandelt sich in Wasser, was sich abscheidet oder mit dem neuentstandenen Oxid in Verbindung bleibt.

Wenn also nach dieser Ansicht aus einem ätherischen Oele durch Einwirkung des Sauerstoffs ein Harz gebildet wird, so mufs die Zusammensetzung dieses Harzes ausdrückbar seyn durch die des Oels plus Sauerstoff, minus einer gewissen Menge Wasserstoff.

Entscheidend für den Vorgang der Harzbildung sind die Analysen der Harze von *Blanchet* und *Sell*, *Trommsdorff* und *H. Rose*.

	Colophon. (*Blanchet* u. *Sell.*)		*Sylvinsäure.* (*J. L.*, *Trommsd.*)		*Pinins.* (*Rose.*)	*Copaivaharz.* (*Rose.*)
Kohlenstoff	80,04 — 79,27	—	79,74	— 79,66	— 79,27	— 79,26
Wasserstoff	10,01 — 10,15	—	9,82	— 9,82	— 10,36	— 10,15
Sauerstoff	9,95 — 10,58	—	10,44	— 10,52	— 10,37	— 10,59
	100,00 — 100,00	—	100,00	— 100,00	— 100,00	— 100,00

Wenn wir für die Formel des Terpentinöls zwei oder die des Copaivaöls einen Atom Sauerstoff ohne Hinwegnehmen von Wasserstoff hinzurechnen, so würden die daraus entstehenden Harze zusammengesetzt seyn aus:

		in 100 Th.
10 At.	Kohlenstoff . . .	79,28
16 —	Wasserstoff . . .	10,34
1 —	Sauerstoff . . .	10,37

Man beobachtet aber leicht, dafs in den analysirten Harzen constant *weniger* Wasserstoff erhalten worden ist, als die Theorie voraussetzt, und da man weifs, dafs in den Wasserstoffbestimmungen in der Regel etwas *mehr* Wasserstoff erhalten wird, als zur Zusammensetzung der analysirten Materie gehört, so läfst sich hieraus kein anderer Schlufs ziehen, als dafs die Harze, wenn auch durch Oxidation aus den Oelen entstehend, dennoch keine einfache Oxide des Oels sind, sie sind entstanden, indem eine gewisse Menge Wasserstoff aus dem Oele austritt, welcher durch Sauerstoff ersetzt wird.

Die wahre Formel für das Colophonium würde demnach seyn C_{10} H_{14} O oder, wenn man das von *H. Rose* gefundene Atomgewicht der Berechnung seiner Formel zu Grunde legt, C_{40} H_{56} O_4. Mit der Analyse stimmt sehr genau die Formel C_{40} H_{60} O_4. Nach der letzteren würden aus 2 Atomen Terpentinöl $2C_{20}$ H_{32} = C_{40} H_{64} hinweggenommen 4 At. Wasserstoff, diese wären ersetzt durch 2 At. Sauerstoff, C_{40} H_{60} O_2, und dieses neu entstan-

dene Oxid hätte sich mit zwei weiteren Atomen Sauerstoff zu Pinin- und Sylvinsäure vereinigt, ähnlich also wie es bei dem Uebergang des Aldehyds in Essigsäure geschieht. Wenn man von dieser Thatsache einen Schluſs rückwärts auf die Constitution des Terpentinöls macht, so ist klar, daſs es den Wasserstoff in zwei Formen gebunden enthält, eine gewisse Menge ist ersetzbar durch Sauerstoff, eine andere Portion ist unter gewöhnlichen Umständen nicht oxidirbar. Die Formel, welche diese Constitution ausdrückt, würde seyn $C_{20} H_{30} + H_2$.

Diese Formel giebt in einem gewissen Sinne eine Vorstellung für seine Eigenschaft, sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden; es ist die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radikals, fähig, mit Wasserstoffverbindungen einfacher Radikale sich zu verbinden.

Der von *Wiggers* erhaltene Terpentincamphor (siehe S. 436), von dem es ungewiſs ist, in welchen Beziehungen er zu den von *Blanchet & Sell* und *Dumas* analysirten kristallinischen aus Terpentinöl darstellbaren Materien steht, bildet sich offenbar durch den Einfluſs des Sauerstoffs der Luft oder der Salpetersäure, und man kann kaum daran zweifeln, daſs er das Hydrat eines neuen, durch Hinwegnahme von Wasserstoff und Zutritt von Sauerstoff entstehenden Oxids, also kein Hydrat des Terpentinöls ist. Wenn das Terpentinöl überhaupt die Fähigkeit besäſse, eine Verbindung mit Wasser einzugehen, so sollte man voraussetzen, daſs bei der Zersetzung des salzsauren Terpentinöls durch Kalk sich dieses Hydrat bilden müsse. Während die Salzsäure sich mit dem Kalk vereinigt, entsteht Chlorcalcium und Wasser, und im Entstehungsmomente findet sich dieses Wasser in Berührung mit dem freiwerdenden Oel; allein obwohl sich hier alle Bedingungen zu seiner Bildung vereinigen, so bemerkt man keine Spur von entstehendem Terpentinölhydrat. Diese Körper bedürfen mithin einer genaueren Untersuchung.

§. 200. Die Harze kommen, wie oben erwähnt, zum Theil in Verbindung mit flüchtigem Oel vor, sie werden aus den natürlichen Balsamen durch Kochen mit Wasser, so lange noch Oel übergeht, im Rückstande rein erhalten. Aus Terpentin erhält man auf diese Weise den gekochten Terpentin (Terebinthina cocta), welcher, bis zur Entfernung alles Wassers geschmolzen, Colophonium (Geigenharz) heiſst.

§. 201. Man unterscheidet *Hartharze* und *Weichharze*. Die Hartharze sind fest, hart und spröde, im reinsten Zustande sind sie farblos, im gewöhnlichen hingegen durch fremde Materien gelblich oder braun gefärbt, in der Regel sinken sie in Wasser zu Boden, sie sind Nichtleiter der EE. und werden beim Reiben negativ elektrisch. In reinem Zustande sind sie geruchlos, viele verdanken einer kleinen Menge flüchtigem Oel einen Geruch, der namentlich beim Erwärmen bemerkbar wird. Die in Wasser unlöslichen sind geschmacklos, manche schwerlösliche Harze schmecken bitter oder scharf; viele Harze gehen mit Wasser Verbindungen ein (Hydrate), ziehen Wasser aus der Luft an und werden weich und zähe.

In heiſsem Wasser werden die Harze weich, knetbar, zähe und klebend, und lassen sich in lange dünne Fäden ausziehen; sie schmelzen selten vollkommen in siedendem Wasser, und bedürfen dazu einer höheren Temperatur; sie sind nicht flüchtig, leicht in höheren Temperaturen entzündlich, sie brennen mit stark ruſsender Flamme. Durch trockne Destil-

lation liefern sie brennbare Gase und flüssige leichtentzündliche flüchtige Flüssigkeiten, sie hinterlassen eine poröse Kohle im Rückstand. Durch Salpetersäure liefern sie Oxalsäure und eine Reihe nicht untersuchter Oxidationsprodukte.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind häufig Gemenge von mehreren in ihrem Verhalten ungleichen Harzen.

Als Hauptcharakter aller Harze wird gewöhnlich ihre Fähigkeit angesehen, sich in Alkohol zu lösen, in dieser Löslichkeit stehen sie aber weit auseinander. Manche davon lösen sich in gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit, andere nur beim Sieden, andere, wie Copal, sind nur sehr wenig löslich in kaltem und heifsem Alkohol.

Aus der weingeistigen Lösung lassen sich mehrere Harze in regelmäfsigen Kristallen erhalten; durch Zusatz von Wasser werden die weingeistigen Harzlösungen milchig gefällt.

Viele Harze sind in Aether löslich, andere werden davon nicht aufgenommen; sie lösen sich in fetten und flüchtigen Oelen, die meisten lösen sich in Schwefelkohlenstoff. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden sie sich wesentlich von einander. Eine gewisse Anzahl von Harzen röthen in ihrer weingeistigen Lösung die Pflanzenfarben, alle diese Harze sind mehr oder weniger starke Säuren, fähig die Basen zu neutralisiren und mit Metalloxiden überhaupt Verbindungen einzugehen; eine zweite Klasse röthet das Lackmuspapier in ihrer alkoholischen Auflösung nicht, und läfst sich nicht mit Metalloxiden verbinden (kristallinisches Elemiharz).

Diejenigen Harze, welche den entschiedensten Charakter als Säuren besitzen, zerlegen beim Sieden die kohlensauren Alkalien, lösen sich leicht in Aetzlaugen, ihre weingeistige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak nicht gefällt, und der durch Wasser entstandene Niederschlag ist vollständig in Ammoniak löslich. Die weingeistige Lösung der nicht sauren Harze wird durch Ammoniak zu einem weifsen Magma gefällt.

Die weingeistige Lösung der sauren Harze fällt, mit Ammoniak versetzt, Silbersalze kristallinisch, der Niederschlag ist löslich in einem Ueberschufs von Ammoniak; die nicht sauren Harze bringen unter diesen Umständen keinen Niederschlag hervor.

Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heifsen *Harzseifen;* sie unterscheiden sich wesentlich von den Seifen der fetten Säuren dadurch, dafs sie durch Kochsalz aus ihren wässerigen Auflösungen nicht geschieden werden können, und im concentrirten Zustande keinen Seifenleim bilden, ihre Auflösungen schäumen übrigens ähnlich wie Seifenwasser; in starker Kalilauge sind die Harzseifen unauflöslich (wie die Colophonseife) oder löslich (wie die Guajakseife).

Sylvinsäure.

Synonyme: Beta-Harz des Colophon (*Berzelius*), kristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). Formel: C_{20} H_{30} O_2 (*Trommsdorff*), C_{20} H_{32} O_2 (*H. Rose*).

Die Sylvinsäure wurde von *Unverdorben* im Colophon entdeckt. Sie kommt mit der Pininsäure vereint darin vor und ist damit, so wie mit dem Terpentinöl, im gewöhnlichen Fichtenterpentin enthalten.

Darstellung. Gepulvertes käufliches Colophon wird mit 60procentigem Weingeist angerieben, so lange bis es sich gänzlich in demselben zertheilt hat. Aus der entstandenen trüben Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit die unreine Sylvinsäure als gelbe Flocken ab, die von der darüber stehenden braunen Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen werden. Diese noch sehr unreine Säure wird nach *Trommsdorff* in heifsem 80procentigem Weingeist gelöst, und der siedend heifsen Auflösung so viel Wasser zugesetzt, dafs sich ein Theil des Harzes abscheidet. Es sinkt in Gestalt brauner Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint und noch heifs vom niedergefallenen Harz getrennt, beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man trennt die noch gelb gefärbten Kristalle von der Mutterlauge, löst sie wieder in 80procentigem Alkohol, schlägt abermals einen Theil des Harzes mit Wasser nieder und läfst aus der vom Harze abgegossenen Flüssigkeit die Sylvinsäure kristallisiren. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, mufs man diese Operation noch ein- oder zweimal wiederholen.

Die Sylvinsäure kristallisirt nach *Trommsdorff* aus einer nicht zu concentrirten heifsen Auflösung beim Erkalten in grofsen, zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln, die meistens so dünn sind, dafs sich die Seitenflächen nicht deutlich erkennen lassen, nach *Unverdorben* sind es vierseitige rhombische mit 4 Flächen zugespitzte Prismen. Sie schmelzen bei 152°, werden aber erst in etwas höherer Temperatur vollkommen flüssig. Bei 100° getrocknet erleiden sie durch Schmelzen keinen Gewichtsverlust. In wasserfreiem Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, die Lösung röthet Lackmus; sie löst sich in fetten, ätherischen und brenzlichen Oelen; bei der trocknen Destillation wird sie zerlegt. Die Sylvinsäure verbindet sich mit Basen zu sylvinsauren Salzen, die sich in Aether und wasserfreiem Alkohol lösen. Die sylvinsaure Talkerde ist in Alkohol löslich, wodurch sich diese Säure von der nachfolgenden Pininsäure unterscheidet.

Pininsäure.

Synonyme: Alpha-Harz des Colophon (*Berzelius*), nichtkristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). — Entdeckt mit der vorigen von *Unverdorben* im Colophon; Zusammensetzung ermittelt von *Blanchet & Sell, J. L.* und *H. Rose.* — Formel: C_{20} H_{30} O_2 (*J. L.*).

Zerriebenes Colophon wird mit 72procentigem Alkohol erschöpft, der die Pininsäure löst und die Sylvinsäure zurückläfst. Die Lösung in Alkohol fällt man mit essigsaurem Kupfer; der Kupferniederschlag wird mit Salzsäure zerlegt, und die ausgeschiedene Pininsäure noch mehrmals mit Wasser ausgekocht.

Die Eigenschaften der Pininsäure sind, sowie ihrer Salze, denen der Sylvinsäure und sylvinsauren Salze ähnlich, unterscheiden sich nur durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol, namentlich des Talkerdesalzes, was darin ganz unlöslich ist.

Colopholsäure.

Wenn man Pininsäure der trocknen Destillation unterwirft, bis ein Drittel übergegangen ist, so hat sich die übergegangene Pininsäure in eine neue Säure, die Colopholsäure oder das Gamma-Harz des Colophons von *Berzelius* verwandelt. Diese Säure unterscheidet sich von der Pininsäure

durch ihre braune Farbe, gröfsere Affinität zu den Salzbasen und Schwerlöslichkeit in 67procentigem Alkohol; ihre Salze gleichen denen der Pininsäure. Das gewöhnliche Colophon enthält verschiedene Mengen dieser Säure, verschieden nach der Temperatur, bei der es umgeschmolzen wurde und durch welche die Colopholsäure darin erzeugt wurde.

Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure.

Laurent hat im Terpentin der *Pinus maritima*, wie er bei Bordeaux vorkommt, eine neue, mit den vorhergehenden Harzsäuren isomere Säure, die er *Pimarsäure* nennt, gefunden. — Das vom Terpentin dieser Pinus-Art getrennte Harz besteht fast ganz aus körnigen Kristallen, die mit einem Gemische von 5 Th. Alkohol und 1 Th. Aether ausgezogen und endlich aus kochendem Alkohol kristallisirt werden. Die Pimarsäure kristallisirt aus kochendem Alkohol in mikroskopischen 4 — 6seitigen Prismen, wird durch Schmelzen in Alkohol leicht löslich, somit in eine isomere Modification verwandelt und zeigt ihre übrigen Eigenschaften den vorhergehenden Harzsäuren ähnlich, so wie gleiche Zusammensetzung.

Durch die Destillation der Pimarsäure im luftleeren Raume erhält man die *Pyromarsäure*, die sich von der Pimarsäure durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, durch die Form der aus dieser Auflösung anschiefsenden Kristalle, in dreiseitigen Tafeln, ferner durch das in 4seitigen Prismen kristallisirende Bleisalz unterscheidet. Zusammensetzung gleich der Pimarsäure.

Die Kristalle der Pimarsäure werden bei längerem Aufbewahren undurchsichtig und gehen in die *amorphe Pimarsäure* über, die aus Alkohol nicht mehr kristallisirt, ohne ihre Zusammensetzung geändert zu haben. — Wird Pimarsäure vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und nach 24 Stunden durch Wasser wieder ausgeschieden, so hat sie ebenfalls die Eigenschaft verloren aus der alkoholischen Lösung zu kristallisiren, in ihre Zusammensetzung ist aber nach *Laurent* nahe ein Atom Wasser eingetreten, sie ist also zu *Pimarsäurehydrat* geworden.

Wird Pimarsäure längere Zeit mit viel Salpetersäure behandelt, so treten aus ihrer Zusammensetzung 4 Aequivalente Wasserstoff heraus, dafür nimmt sie aber 1 Aeq. Stickstoff und 6 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in die *Azomarsäure*. — Wird Pimarsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so zerlegt sie sich theilweise, es entsteht ein neuer indifferenter Körper, *Pimaron*, der nach *Laurent* ein Atom Wasser weniger als die Pimarsäure enthält und an der Luft nach und nach wieder eine solche Veränderung erleidet, dafs er an Basen wieder gebunden werden kann.

Hierher gehören noch zwei Körper, die *Fremy* durch Destillation von Harz mit Kalkerde erhalten hat, die er *Resineon* und *Resinon* nannte und nach der Formel $C_{29}\,H_{46}\,O$ und $C_{10}\,H_{18}\,O$ zusammengesetzt fand.

Die vorhergehenden Harzsäuren sind im Fichtenharz enthalten.

Fichtenharz (Resina Pini), Galipot zum Theil, von *Pinus sylvestris, Pinaster, Abies, Picea, maritima.* Weifsliches oder gelbes, wenig durchscheinendes, von selbst ausfliefsendes, an der Luft erhärtendes Harz, zum Theil durch gelindes Schmelzen und Auspressen von anhängenden Unreinigkeiten befreit. *Weifses Harz (Resina alba).* Ist gewöhnlich noch zähe und riecht stark nach Terpentin, von ätherischem Oel herrührend. Schmilzt man es unter öfterm Zusatz von Wasser, welches wieder verjagt wird, unter Umrühren, so giebt es das *Pech*, auch *Schuster-* oder *Burgundisches Pech (Pix burgundica)* genannt. (Unter diesem Namen versteht man auch ein durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Galipot und 3 Th. Colopho-

nium erhaltenes Gemische.) Häufiger wird das Pech jedoch auf die Art erhalten, dafs man den Theer abdestillirt und den Rückstand noch warm und flüssig in kaltes Wasser gießt. Der beim langsamen Schwelen von harzreichem Fichtenholz (Kienholz) zu Anfang erhaltene helle Theer liefert bei der Destillation Kienöl und als Rückstand *weifses Pech* (*Pix alba*), eine gelbbräunliche undurchsichtige Masse. Der später erscheinende oder aus andern Holzarten erhaltene dunkele Theer liefert eine dunkelbraune Masse, *schwarzes Pech* (*Pix nigra*). Beide sind in der Kälte brüchig, erweichen aber in der warmen Hand, dafs sie sich kneten und in lange Fäden ausziehen lassen, ohne viel anzukleben. Es sind Gemische von mehr oder minder Harz und den weniger flüchtigen Substanzen der trockenen Destillation. — Das *Schiffpech* (*Pix navalis*), auch zum Theil *Burgunder-Pech* genannt, gehört auch hierher; es wird auch durch anhaltendes Erhitzen des schwarzen Theers erhalten. — Der *gekochte Terpentin* ist weifsgelb, durchscheinend, in der Kälte spröde; ein ziemlich reines Harz, enthält aber noch Wasser. Das *Colophonium*, welches daraus bereitet wird, ist entweder *hellbräunlichgelb*, im reinsten Zustande *blafsgelblich*, durchsichtig (*Colophonium album*), oder *dunkelbraun* (*Colophonium commune*), durchscheinend, in der Kälte spröde, leicht pulverisirbar, leicht schmelzend in der Hitze; fast geruch- und geschmacklos.

Wenn Colophon in einem eisernen Gefäfse geschmolzen wird und man setzt demselben nach und nach in kleinen Portionen starke Kalilauge zu, so vereinigen sich beide unter heftiger Entwickelung von Wasserdampf zu einer brüchigen, harten, aufgeblähten Masse, die bei einem gehörigen Verhältnifs Kali sich vollständig und ohne Rückstand in Wasser und in erhitztem Leinöl löst. Die wässerige Auflösung ist ohne alkalische Reaction, sie schmeckt bitter und dient in der Papierfabrikation anstatt Leim, um das Durchschlagen der Dinte zu verhüten. Eine gewisse Portion dieser Harzseife dem Buchdruckerfirnifs zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft, weniger durchzuschlagen und mit schwacher Lauge sich leicht von den gebrauchten Lettern abwaschen zu lassen.

Das Colophon findet eine grofse Anwendung zur Leuchtgasbereitung, indem es bei der Glühhitze eine grofse Menge ziemlich reines Leuchtgas giebt. Es bilden sich hierbei noch Kohle und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche später abgehandelt werden.

Der Terpentin findet aufserdem noch in der Medicin und den Künsten Anwendung zu Pflastern, Firnissen und Kitten.

Copaivaharz (*Resina Bals. Copaivae*). Formel: $C_{40}H_{64}O_4$ (*H. Rose*). — Kommt im *Copaivabalsam*, mit einem flüchtigen Oele verbunden, vor. Es wird in Kristallen aus dem Copaivabalsam nach *Schweitzer* dargestellt durch Auflösen desselben in kaustischem Ammoniak, woraus durch freiwilliges Verdunsten die Kristalle anschiefsen. Durch Waschen mit Aether und Kristallisiren aus Alkohol erhält man das Harz ganz rein. Es kristallisirt in deutlichen, prismatischen (*G. Rose*), ungefärbten, durchsichtigen Kristallen, die sehr weich und an der Luft undurchsichtig werden. Sie sind in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich und verbinden sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Seine Zusammensetzung, wie aus oben bemerkter Formel hervorgeht, ist gleich der des Colophons und Camphors. (*H. Rose.*)

Das Copaivaharz ist im Copaivabalsam enthalten, der aus den Arten der Copaifera in Westindien gewonnen wird. Der Copaivabalsam ist ölig, flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen bittern scharfen Geschmack. An der Luft verliert er seinen Geruch und wird hart. Mit Bittererde bildet er eine harte Masse. Der Copaivabalsam kommt mit fetten Oelen verfälscht vor, was man leicht erkennt, dafs er mit Wasser länger gekocht weich bleibt, während er, unverfälscht, ganz Colophon-ähnlich wird.

Elemiharz. Das käufliche Elemi ist durch kalten Alkohol in zwei Harze zu trennen. Das in kaltem Alkohol unlösliche kann aus heifsem kristallinisch erhalten werden. Es ist von weifser Farbe, die Lösung in Alkohol wirkt auf Pflanzenfarben nicht, Ammoniakflüssigkeit verwandelt sie in eine Gallerte, Blei- und Silbersalze geben keinen Niederschlag damit. Die Zusammensetzung beider Harze nach *H. Rose* ist gleich $C_{20} H_{32} O_2$.

Betulinharz. Entdeckt von *Lowitz.* Aus der mit Wasser erschöpften und getrockneten Birkenrinde wird das Betulin nach *Hefs* mit Alkohol ausgezogen, aus dem es in warzigen Massen anschiefst. Es ist ungefärbt, schmilzt bei 200° und riecht nach Birken; in einem Luftstrom ist es sublimirbar, geht mit Basen keine Verbindungen ein. Die Zusammensetzung ergab eine Beziehung zu Elemi, dessen Elemente es enthält $+ O + H_2 O$.

Animeharz. Kommt von *Hymenaea Courbaril,* einem in Westindien wachsenden Baume. Es bildet in reinem Zustande blafsgelbe Stücke von glasigem Bruch, riecht angenehm und erweicht schon im Munde. Kalter Alkohol zerlegt es wie das Elemi in zwei Harze, die dem siedenden Alkohol saure Reaction geben.

Euphorbiumharz. Wird aus *Gummi Euphorbium* auf ähnliche Weise wie das Elemi gewonnen, mit dem es nach *H. Rose* in allen Eigenschaften, selbst der Zusammensetzung, übereinkommt, nur dafs die alkoholische Lösung mit Ammoniak keine Gallerte giebt.

Benzoeharz. Aus dem verhärteten Saft des *Styrax Benzoin* auf Sumatra. Es besteht aus Benzoesäure, einem ätherischen Oele und aus drei verschiedenen Harzen, Alpha-, Beta- und Gammaharz, die man auf folgende Weise von einander trennt. Wird das Benzoeharz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Sieden erhalten, so löst sich das Gammaharz auf, Alpha- und Betaharz bleiben ungelöst; behandelt man den ungelösten Rückstand mit Aether, so löst dieser das Alphaharz auf und es bleibt das Betaharz ungelöst. Aus der alkalischen Auflösung erhält man durch Zusatz einer Säure und durch Waschen des Niederschlags das Gammaharz rein. Sie theilen alle drei die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze. — *Van der Vliet,* der die Zusammensetzung dieser 3 Harze, so wie ihre Darstellung studirte, fand das

Alphaharz $= C_{70} H_{84} O_{14}$
Betaharz $= C_{40} H_{44} O_9$
Gammaharz $= C_{30} H_{40} O_5$.

Wie man aus diesen Formeln ersieht, enthalten das Beta- und Gammaharz zusammen die Elemente des Alphaharzes, oder es entsteht aus dem Alphaharz das Betaharz, wenn man die Elemente des Gammaharzes davon abzieht. *van der Vliet* hat durch Versuche gezeigt, dafs, wenn man das Kochen mit kohlensaurem Kali lange genug fortsetzt, alles Alphaharz verschwindet und nur Gammaharz im Kali gelöst und Betaharz ungelöst zurückbleibt. — Die Zusammensetzungen wurden aus den Bleiresinaten ermittelt.

Harze im Mecca-, Perubalsam und im Storax. — Diese drei Balsame bestehen zum grofsen Theil aus flüchtigem Oele, aus einem Harze, und die zwei letzteren enthalten noch Zimmtsäure (S. 93) und Benzoesäure. Die darin enthaltenen Harze sind aufser ihren allgemeinen Eigenschaften noch wenig untersucht, und die Balsame, aus denen sie kommen,

sind hier nur erwähnt, weil alle drei in medicinischer Beziehung Anwendung finden.

Styracin. Von *Bonastre* zuerst dargestellt aus dem flüssigen Storax durch Destillation mit Aetzkali und Wasser. In reichlicher Menge erhält man es nach *Simon,* wenn man den Storax mit kohlensaurem Natron und Wasser destillirt, wobei das ätherische Oel (Styrol) mit dem Wasser übergeht. In der Retorte bleibt zimmtsaures Natron in der Flüssigkeit gelöst und eine bedeutende Menge Harz, die man durch Abwaschen soviel als möglich von noch anhängendem Salze befreit, dann in 18—20 Theilen kochendem Alkohol löst und nach dem Filtriren $^2/_3$ davon abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes fällt das Styracin als krystallinisches Pulver heraus. Durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit man es vollständig von noch anhängendem Harz, löst es dann in Aether, der eine geringe Menge einer Verbindung von Styracin mit Natron zurückläfst, destillirt den Aether im Wasserbade ab und löst das reine Styracin nochmals in Alkohol, woraus es in schönen weifsen, haarförmigen Krystallen beim freiwilligen Verdampfen anschiefst. Es ist in 3 Th. kochendem und in 22 Th. kaltem Alkohol und schon in 3 Th. Aether von gewöhnlicher Temperatur löslich. Unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 50°, reagirt weder sauer noch alkalisch. Wird es in 6—8 Th. heifsem Alkohol gelöst, so wird die Lösung beim Erkalten stark opalisirend, setzt man aber etwas Zimmtsäure oder auch concentrirte Essigsäure oder Schwefelsäure zu, so wird sie wieder klar, was anzudeuten scheint, dafs es sich mit Säuren verbinden kann, ohne sie jedoch zu sättigen. Es ist nach der Formel $C_{24}H_{22}O_2$ zusammengesetzt. — Mit Salpetersäure destillirt enthält das Destillat Benzoylwasserstoff und Blausäure, im Rückstande findet sich Benzoesäure, Picrinsalpetersäure und Harz, wie bei der Zimmtsäure. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es bei der Destillation ebenfalls Benzoylwasserstoff. Durch Destillation mit Kalkhydrat erhält man ein mit dem Benzin und Cinnamomin procentisch gleich zusammengesetztes Oel, welches aber von beiden wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigt. Destillirt man das Styracin mit concentrirter Aetzkalilauge, so erhalt man ein schwerflüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist, bei 220° siedet, in 30 Th. kochendem und 90—100 Th. kaltem Wasser löslich ist und von *Simon Styraçon* genannt wird. In der Retorte bleibt Zimmtsäure und Harz mit dem Alkali verbunden zurück. Am vortheilhaftesten gewinnt man das Styraçon, wenn man die bei der Destillation von flüssigem Storax mit Wasser zurückgebliebene Harzmasse mit concentrirter Aetzkalilauge übergiefst und destillirt. Es geht dann zugleich mit dem Wasser über, welches dadurch milchig wird. Man erhält das Styraçon daraus als obenaufschwimmendes Oel, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung in dem Wasser löst. Durch Rectification für sich wird es, nachdem es durch Chlorcalcium von Wasser befreit ist, vollkommen rein erhalten (*Simon*).

Guajakharz (*Resina Guajaci*). Von *Guajacum officinale* und *sanctum*, theils von selbst ausfliefsend, theils durch Ausbraten aus dem Holz erhalten, indem es an einem Ende angezündet und das am andern Ende ausfliefsende Harz gesammelt wird; theils mit Weingeist aus dem geraspelten oder gemahlenen Holz und Rinde erhalten. — Das von selbst ausfliefsende Harz ist hell gelblichbraun, ins Grünliche, durchsichtig oder durchscheinend, giebt ein hellgraues, an der Luft grün werdendes Pulver. Das durch Ausbraten oder mit Weingeist erhaltene Harz ist meistens dunkelbraun, fast undurchsichtig; reinstes beschlägt ebenfalls mit einem grünlichen Staub. Es ist spröde, leicht pulverisirbar; anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen anhaltend kratzenden Geschmack. Schmilzt ziemlich leicht in der Wärme, und verbreitet dabei einen nicht unangenehmen Geruch. Das

Guajakharz färbt sich, in Berührung mit Luft, für sich und mit vielen organischen Substanzen blau. Dahin gehört arabischer Gummischleim, die frischen Wurzeln von Althaea, Meerrettig, Cichorien, Kartoffeln, Zwiebeln und viele andere frische Pflanzentheile. Diese färben die Guajaktinktur blau. Salpetrige Säure, Salpeternaphta und versüfster Salpetergeist färben sie ebenfalls vorübergehend schön dunkelblau. Mit Blausäure vermischte Guajaktinktur färbt Kupfersalze vorübergehend blau. — Nach *Unverdorben* besteht das Guajakharz aus 2 verschiedenen Harzen, von denen eins in wässerigem Ammoniak leichtlöslich ist, welches die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids fällt, das andere damit eine theerartige Verbindung bildet, die nur in 6000 Theilen Wasser löslich ist und die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids nicht fällt. Dieses Harz verhält sich auch gegen Basen als Säure, und bildet damit salzartige Produkte. Aufser salpetriger Säure färbt die geistige Guajakharzlösung auch Eisenchlorid stark blau. Sowohl durch Desoxidation als Oxidation wird die blaue Farbe zerstört. Mit Goldauflösung bildet die Guajakharzseife einen violetten Niederschlag (*Harzgoldsuboxid*), der sich in Kalilauge mit purpurrother Farbe auflöst; ähnliche Verbindungen geht es mit Kupferoxid und Silberoxid ein. Es liefert durch trockene Destillation, Rectificiren des flüssigen Theils mit Kali und nochmaliges Destilliren mit Schwefelsäure zweierlei farblose Oele: ein *flüchtigeres*, leichter als Wasser, und ein *minder flüchtiges*, das schwerer als Wasser ist. — Nach *Buchner* ist das reine Guajakharz zwar geschmacklos, allein das natürlich vorkommende und künstlich erhaltene enthält den kratzenden Bestandtheil, und verdankt diesem wohl mit seine medicinische Wirkung. — Nach *Trommsdorff* enthält die Guajak-*Rinde* ein dunkelbraunes, geruchloses und anfangs geschmackloses, später etwas brennend schmeckendes Harz, welches weder an der Luft noch durch die oben angezeigten Substanzen sich blau färbt. Dagegen enthält das *Holz* ein geschmackloses Harz, das die angezeigte Färbung erleidet. Den kratzenden Geschmack verdankt das Guajakharz einem eigenthümlichen kratzend-bittern sogenannten Extractivstoff (Guajacin), der viel reichlicher in der Rinde als in dem Holz enthalten ist. — Auf Beimischung von Colophonium prüft man das Harz nach *Schaub* und *Bucholz*, indem die geistige Lösung desselben mit Wasser vermischt und der milchigen Flüssigkeit so lange Aetzkalilösung zugesetzt wird, bis sie sich aufhellt; setzt man jetzt noch mehr zu und die Flüssigkeit bleibt hell, so war das Harz frei von Colophonium; im Gegentheil wird ein Niederschlag entstehen von Colophoniumseife. — Das Guajakharz wird innerlich in Pulverform und Pillen gegeben; in Mixturen mit arabischem Gummischleim, wo bei anhaltendem Reiben eine blaue Farbe entsteht. In Weingeist gelöst, ohne oder mit *Ammoniak* (*Tinct. guajaci simplex et ammoniata*); als *Guajakharz-Seife.*

Guajakseife (*Sapo Guajacinus*). Man bereitet sie, indem so viel gepulvertes Guajakharz in erhitzte Kalilauge getragen wird, als diese aufnimmt. Die kolirte Flüssigkeit wird in gelinder Wärme zur Pillenmasse-Consistenz verdampft. — Dunkelbraune, ins Grünliche sich neigende Masse, von scharfem, alkalischen und kratzenden Geschmack und Geruch nach Guajak. — Leicht in Wasser und Weingeist löslich. Wird in Pillenform verordnet.

Gummilack-Harz. Aus mehreren Ficus-Arten, so wie aus *Zicyphus Jujuba*, quillt durch den Stich eines Insects, *Cocus ficus*, ein milchiger Saft aus, der erstarrt obigen Namen trägt. Dieses Harz kommt unter den Namen *Stocklack, Körnerlack* und *Schellack* im Handel vor. Darunter

ist das Schellack das reinste. Alle drei Sorten bestehen aber ausser 70—90 Proc. Harz noch aus einem rothen Farbstoff, Wachs und Pflanzenleim. — Das Harz des Gummilacks wird mit Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung abgeschieden ist es braun, hart, spröde. Es wird wieder durch Alkohol in mehrere Bestandtheile zerlegt, deren Zusammensetzung nicht untersucht ist. Es löst sich in Alkali und dadurch auch in Wasser. Die Auflösung in Alkohol giebt, mit Terpentin und Mastix vermischt, einen vielgebrauchten Firnifs. *Unverdorben* hat in dem Gummilack mehrere Substanzen gefunden, nemlich: ein in Alkohol und Aether lösliches Harz, ein in Alkohol lösliches aber in Aether unlösliches Harz, ein in kaltem Alkohol wenig lösliches Harz, ein kristallisirbares Harz, ein in Alkohol und Aether lösliches, in Steinöl aber unlösliches Harz, ferner noch fette Säuren, Wachs, Farbestoff und Extractivstoff.

Dammarharz. In neuerer Zeit kommt unter diesem Namen ein Harz aus einem unbekannten Baume Ostindiens, das farblos durchsichtig, geschmack- und geruchlos, in ätherischen und fetten Oelen vollkommen löslich ist, und damit einen Firnifs giebt, der dem Mastix noch vorgezogen wird. Auf ähnliche Weise wie aus den übrigen sauren Harzen hat man zweierlei Harze daraus dargestellt, die noch nicht näher untersucht sind.

Mastix. Aus dem Stamme der *Pistacia Lentiscus* der griechischen Inseln wird dieses Harz durch Einschnitte gewonnen. Es kommt in kleinen, gelben, durchsichtigen, besonders beim Erwärmen wohlriechenden Körnern vor. Es besteht ebenfalls aus zwei durch Alkohol trennbaren Harzen, die nicht näher untersucht sind. Der in Alkohol lösliche Theil wurde auch *Masticin* genannt.

Drachenblut-Harz. Kommt vorzüglich aus dem Baume *Dracena Draco*, so wie aus den Früchten des *Calamus Rotang.* Es ist braun, im Striche roth, geschmack- und geruchlos, löst sich leicht in den Lösungsmitteln der Harze, hat keine sauren Eigenschaften und wird benutzt, um Harzfirnissen eine rothe Farbe zu geben. *Melandri* hat den in Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheil desselben *Dracenin* genannt.

Sandarac. *Juniperus communis* der wärmeren Zonen giebt dieses wohlriechende Harz, das sich analog den übrigen sauren Harzen verhält, und von *Unverdorben* in 3 Harze getheilt wurde. Es wird zu Pflastern, Salben, Firnissen und auf Papier eingerieben gebraucht, um das Zerfliefsen der Dinte zu hindern.

Takamahaka. Ein den vorigen ähnliches, wohlriechendes Harz, das die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze theilt, nicht blos von Alkohol und Aether, sondern auch von Alkalien gelöst wird.

Ladanum. Ein von den Inseln des Archipelagus vom *Cistus creticus* kommendes Harz, das in spiralförmig gedrehten Kuchen zu uns kommt. Es ist braun, weich, wohlriechend.

Pastoharz. Ein Harz, das nach *Boussingault* von den Indianern gebraucht wird, um Holz undurchdringlich für Wasser zu machen. Es besteht nach der Analyse dieses Chemikers aus $C_5 H_8 O$ und steht somit mit Elemi und Copaiva in einiger Beziehung.

Palmwachs-Harz. Von *Boussingault* aus dem Palmwachse ausgezogen und untersucht. Palmwachs wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, der das Harz auflöst und das Wachs ungelöst läfst. — Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt ein gelbliches Harz, das bei 100° schmilzt, in heifsem Alkohol löslicher als in kaltem ist, und sich in Aether und ätherischen Oelen löst.

Jalappenharz (Resina jalappae). Aus der Wurzel von *Convolvulus (Ipomaea) Jalappa* zu erhalten. Festes, sehr sprödes, leicht zerreibliches Harz, von graugelber Farbe (nach *Martius* wird es durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit thierischer Kohle, Niederschlagen des Filtrats mit Wasser und Auswaschen, blafsgelb erhalten),

wenig durchscheinend, fast geruchlos, anfangs geschmacklos, dann ein anhaltendes Kratzen im Halse erregend (das gereinigte schmeckt weniger scharf); *drastisch wirkend.* — Das gewöhnliche besteht nach *Cadet* aus einem in Aether unlöslichen und darin löslichen Harz, letzteres wird ihm durch erwärmten Aether entzogen. In Salpetersäure löst es sich in der Kälte leicht auf, ohne Gasentwickelung. Nach *Buchner* und *Herberger* besteht das Jalappenharz ebenfalls aus einem basischen, *Jalappin*, welches ganz farblosdurchsichtig ist, in Aether völlig unlöslich, und mit Säuren chemische (salzartige) Verbindungen eingeht (?), und einem braunen scharfbitterlichen, das gegen Basen schwachsaure Eigenschaften zeigt. — *Prüfung des Jalappenharzes:* Es mufs hart, leicht brüchig seyn, in Wasser ganz unlöslich; an kalten Aether fast nichts Lösliches abgeben (Verfälschung mit Guajakharz). — Wird in Pulverform, mit Mandeln abgerieben, in Pillenform, gelöst in Weingeist, als Jalappenseife u. s. w. angewendet.

Dem Jalappenharz fast gleich sind die Harze von *Convolvulus arvensis*, *Sepium*, *Turpethum* und *Mechoacanna*.

Ein ähnliches Harz enthält das *Scammonium* (und *Convolvulus Soldanella*), welches aber nach den Versuchen von *Planche* fast geschmacklos und in Aether leichtlöslich seyn soll. Salpetersäure färbt es gelb, ohne viel aufzulösen; es entwickelt sich Salpetergas.

Das *Biebergeilharz* (*Castoreum-Resinoid*) gehört noch hierher: Ein dunkelbraunes, hartes, bitter und scharf schmeckendes Harz. Etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Aether, aber löslich in gewöhnlichem.

Copal (*Gummi-Copal*). — Gewöhnlich leitete man den Copal bisher von *Rhus copallinum* ab. Nach neuern Nachrichten von *v. Martius* und *Hayne* soll er aber von mehreren Arten *Hymenea*, *Trachylobium* und *Vouapa* kommen. Er hat jedoch zu viel Analoges mit dem Bernstein, als dafs er nicht otne Art Erdharz seyn sollte. Wahrscheinlich kommt er von denselben Bäumen, die auch *Anime-* und *Dammar-Harz* liefern, und ist nur durch Einwirkung von Luft und Wasser etwas verändert. — Es ist ein blafsgelbes, durchsichtiges, bis bräunlichgelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz, jedoch weniger hart und zähe als Bernstein. Kommt in unregelmäfsigen, meistens abgerundeten, aufsen rauhen Bruchstücken, zuweilen in kugeligen Stücken (*Kugel-Copal*) vor, von 1,045 bis 1,139 spec. Gew. Geschmack- und geruchlos, ohne Zerlegung unschmelzbar, liefert durch trockene Destillation keine Bernsteinsäure. In wässerigem Aetzkali ist der Copal in der Wärme auflöslich und scheidet sich hiebei in zweierlei Harze, von denen das eine in der Kälte gelöst bleibt, das andere trüb und gallertartig wird. In absolutem Alkohol sehr wenig löslich, seine Löslichkeit wird vermehrt, wenn man ihn, gepulvert, mehrere Monate an einem luftigen Ort liegen läfst, desgleichen vermehrt ein Zusatz von Camphor seine Löslichkeit. Oder man befeuchtet das Pulver nach *Berzelius* mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefäfs, wodurch es nach und nach zu einer gelatinösen Masse aufschwillt; dieser setzt man nach und nach in kleinen Portionen Alkohol unter Erwärmen zu, wo er zu einem wasserklaren Firnifs sich auflöst, der beim Aufstreichen einen undurchsichtigen weifsen Ueberzug hinterläfst; beim Erwärmen wird er aber klar und glänzend. — In Aether schwillt der Copal stark auf und ist dann vollstän-

dig darin löslich. Die erhitzte aufgequollene Verbindung löst sich leicht in heifsem (nicht kaltem) Alkohol, den man in kleinen Mengen zusetzen mufs (*geistige Copalfirnisse*). Rosmarinöl löst ihn ziemlich auf, weniger Terpentinöl. (Ueberhaupt verhalten sich die Copalsorten oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit.) Der geschmolzene (etwas veränderte) Copal wird zu gewöhnlichem Copalfirnifs verwendet. Man erhitzt in erbsengrofse Stücke zerschlagenen Copal in einer dünnen Glasflasche über Kohlenfeuer vorsichtig, bis er geschmolzen ist, *ohne braun zu seyn*, setzt dann in kleinen Antheilen Terpentinöl, das so weit erhitzt wurde, dafs man es kaum in der Hand leiden kann (aber nicht stärker), hinzu, wo, wenn die rechte Hitze getroffen wurde, der Copal sich schnell zu einem fast farblosen Firnifs löst, im Gegentheil coagulirt er und bleibt ungelöst. Nach *Unverdorben* besteht der Copal aus nicht weniger als 5 verschiedenen Harzen und einer Spur ätherischen Oels.

Torfharz. *Mulder* hat aus den niederländischen Torfarten vier bis sechs Harze ausgezogen und ihre Zusammensetzungen ermittelt. Der friesländische Torf enthält:

Alphaharz = $C_{50}\ H_{80}\ O_9$
Betaharz = $C_{77}\ H_{134}\ O_9$
Gammaharz = $C_{104}\ H_{188}\ O_9$
Deltaharz = $C_{151}\ H_{242}\ O_9$

der leichte friesische Torf höherer Gegenden:

Ahplaharz = $C_{55}\ H_{56}\ O_3$
Ammagharz = $C_{90}\ H_{168}\ O_6$.

Das Harz der *Pappelknospen* (oder vielmehr die Knospen) von *Populus nigra* ist officinell. Durch Auspressen oder Ausziehen mit Weingeist erhalten ist es weichklebrig, von grünlich- oder bräunlich-gelber Farbe und starkem angenehmen Geruch nach Storax. An der Luft trocknet es nach und nach (durch Verlust an Oel und Wasser) vollständig aus.

Von officinellen Pflanzentheilen enthalten die *Myrrhe* (neben einem in Aether unlöslichen geschmacklosen Hartharz) ein röthlichgelbes, weiches, klebriges, sehr bitteres Harz, — *Senega* ein rothbraunes, schmieriges, in Weingeist und Aether leicht lösliches Harz von bitterm, wenig scharfem Geschmack. — Aus *Lycopus europaeus* zog *Geiger* ein blafsgelbes Harz (?), welches anfangs weich war, an der Luft nach und nach austrocknete, fest und brüchig wurde, sehr bitter schmeckt, in Wasser weich und klebrig wird, darin etwas löslich ist und ihm seinen bittern Geschmack mittheilt. Leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalien. Gehört vielleicht eher den Bitterstoffarten an. Dahin gehört auch das Harz (?) von *Galeopsis villosa;* doch schmeckt dieses zugleich eigenthümlich reizend.

Das *Bisamharz* gehört noch hierher. Gelbbraunes, etwas weiches klebendes Harz, von schwachem Bisamgeruch und widerlich bitterm Geschmack; leichtlöslich in Weingeist und Aether, kaum löslich in Aetzkalilösung. Ertheilt dem Bisam den bittern Geschmack.

Harzhaltige Pflanzen und Pflanzentheile sind ferner noch:

Violenwurz, von *Iris florentina.* Braungelbes, schmieriges, sehr scharfes und brennend schmeckendes Harz. — *Schwarzer Pfeffer*, *Piper nigrum.* — *Spanischer Pfeffer*, von *Caspicum annuum.* Aeufserst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (*Capsicin*). — *Bibernell* (die Wurzel von *Pimpinella saxifraga*). Braun, von Extractconsistenz, scharf und kratzend schmeckend. — *Niefswurz*, von *Helleborus hyemalis* (und niger etc.). Aeufserst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (soll krystallisationsfähig seyn?). — *Fallkrautblumen*, *Arnica montana.* Grünlich oder bräunlichgelbes, scharf und bitteres Harz. — *Bertramwurz*, von *Anthemis Pyrethrum.* Weiches, sehr brennend scharfes Harz. Erregt Speichelflufs. Auch diese sogenannten Weichharze erhalten vielleicht besser

ihre Stellung unter den Extractivstoffarten. — *Seidelbastharz*, von *Daphne Mezereum, alpina* u. s. w. Grünes, weiches (nach *C. G. Gmelin* und *Bär* hartes) Harz von aufserordentlicher Schärfe. Nach *Gmelin* und *Bär* soll die Schärfe von einem fetten Oel herrühren, nach *Vauquelin* von einem flüchtigen Oel; die Schärfe ist durch Harz fixirt. — *Acajouharz*. Aus den westindischen *Elephantenläusen* (von *Anacardium occidentale*) durch Auskochen der zerquetschten Nüsse mit Wasser, oder Behandeln derselben mit Alkohol, und Waschen des durch Destillation vom Weingeist befreiten Harzes mit heifsem Wasser zu erhalten. Ein halbflüssiges, schön rothbraunes, klebriges Harz (Balsam) von äufserst scharfem ätzenden Geschmack; erregt, auf die Haut gebracht, leicht Blasen; die Wirkung ist lange andauernd. Scheint ein Gemische von Harz, Oel und einem eigenthümlichen, näher zu untersuchenden, scharfen Stoff zu seyn. — Wurde als Reizmittel auf die Haut vorgeschlagen.

Harz-Firnisse.

Um Gegenstände von Holz, Metall etc. mit einem dünnen Ueberzug zu versehen, der sie vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt, der ihnen eine glatte, glänzende Oberfläche giebt, hat man von jeher die verschiedenen *Firnisse* angewendet. Man unterscheidet *Oel-* und *Harz-Firnisse*. Die ersteren beruhen auf der Eigenschaft einer Klasse von *fetten Oelen* (trocknenden), in dünnen Schichten auf Körper aufgetragen zu einem festen elastischen, für Wasser undurchdringlichen Ueberzug zu erstarren. Die zweiten oder Harz-Firnisse, die sich hieher beziehen, bestehen in Auflösungen von Harzen, welche auf die Oberfläche der Gegenstände in dünnen Schichten gebracht, durch das Verdunsten oder gleichzeitige Erhärten des Lösungsmittels, dieselben mit einer Harzschichte überziehen. Man unterscheidet *Weingeist-*, *Terpentin-* und *fette Firnisse*. Die ersten beiden haben ihren Namen von dem Lösungsmittel Weingeist oder Terpentinöl; die fetten Firnisse enthalten als Lösungsmittel der Harze Lein-, Mohn-, Nufsöl oder Leinölfirnifs. Der Name *Lackfirnifs* oder *Lack* ist von der Auflösung des Schellacks, des gebräuchlichsten, auf alle Harzfirnisse übergegangen. Ein guter Firnifs mufs fest aufsitzen, nicht abspringen und rissig werden, die unterliegende oder mitgemengte Farbe nicht ändern und eines grofsen dauerhaften Glanzes fähig seyn.

Zu Weingeist-Firnissen nimmt man ganz starken, mindestens 92procentigen Weingeist. Die Auflösung des Harzes wird befördert durch Beimischen von Glaspulver. Sie sind die glänzendsten aber auch sprödesten, was durch Zusatz von Terpentin vermindert wird. Die gewöhnlich dazu verwendeten Harze sind: Mastix, Sandarach, Schellack, Elemi, Copal. Eine Lösung von Schellack in Weingeist, die mit einem ölgetränkten Lappen eingerieben wird, ist der gewöhnliche *Tischler-Firnifs*, oder *Politur*.

Dieselben Harze in *Terpentinöl* gelöst, geben geschmeidigere Firnisse, da das Terpentinöl selbst zu einem weichen Harz eintrocknet.

Copal- und Bernsteinharz lösen sich in Terpentinöl oder Leinöl in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommen, nicht auf; um zu Firnissen zu dienen, werden sie in hohen Gefäfsen von Thon oder Eisen bei raschem Feuer in Flufs gebracht, der vollkommen flüssigen Materie wird alsdann, auf 1 Pfund etwa zwei Unzen, heifser Leinölfirnifs und wenn beide sich verbunden haben, ein dem Harz gleiches Gewicht warmes Terpentinöl in kleinen Portionen zugesetzt. Diese Auflösungen geben die dauerhaftesten und festesten Firnisse, doch sind sie nicht so farblos wie die vorhergehenden.

Die Firnisse werden nicht selten mit bestimmten Farben versehen, indem man sie mit Curcuma, Orlean, Gummigutt, Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Kupferoxid, Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb etc. roth, gelb, grün oder blau färbt, um mit diesen Farben die Oberfläche der zu firnissenden Gegenstände zu versehen.

Destillationsprodukte der Harze.

Die Harze in reinem Zustande einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher sie destilliren, werden alle theilweise oder ganz zerlegt. Sie geben im Allgemeinen gasförmigen Kohlenwasserstoff, flüssige Produkte, die auch gröfstentheils aus Kohlenwasserstoff in verschiedenen Verhältnissen bestehen, und rückständige Kohle. Diese Produkte sind vorauszusehen bei Körpern, die einen so grofsen Ueberschufs von Kohlenstoff und Wasserstoff über Sauerstoff haben. Die Destillationsprodukte der wenigsten Harze sind genau untersucht; alles, was wir darüber wissen, bezieht sich fast ausschliefsend auf das Colophonharz, das *Fremy, Pelletier* und *Walter* in dieser Beziehung untersuchten. Als Destillationsprodukt der Pininsäure ist schon früher die Colopholsäure erwähnt worden. Wenn man nach *Fremy* Colophon bei einer Temperatur destillirt, wo es gerade siedet, so geht nebst Wasser und etwa noch enthaltenem Terpentinöl, ein gelbes dickliches Oel über, welches geruch- und geschmacklos, durch Rectification selbst farblos wird, bei 250° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich und in Aether leichtlöslich ist. Es wird von Kali nicht angegriffen, von Salpetersäure oxidirt und von Bleioxid reducirt. *Fremy* hat dieses Oel *Resinein* genannt und folgende Zusammensetzung gefunden: $C_{20}\ H_{30}\ O_1$. — Nach *Pelletier* und *Watter* bilden sich bei der Zersetzung des Colophons bei der Rothglühhitze in den Gasapparaten, aufser dem entweichenden Kohlenwasserstoffgas, mehrere sehr wasserstoffreiche Produkte.

Wenn nemlich Fichtenharz, bei seiner Anwendung zur Gewinnung des Leuchtgases, destillirt wird, so beträgt das rohe, den Kohlenwasserstoff begleitende Oel ungefähr 30 pCt. des angewendeten Harzes. Letzteres kommt unter dem Namen *trockner Schiffstheer* (*brai sec*) im Handel vor. Das dunkelbraune Oel wird in einer grofsen Blase destillirt und die Produkte nach der Temperatur theilweise aufgefangen. Das erste Produkt, von den Fabrikanten *flüchtige Essenz* (*vive essence*) genannt, geht von 130—160° über; dann folgt bei 280° ein Oel, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit *huile fixe* genannt wird; in der Zwischenzeit der Erzeugung beider Oele sublimirt etwas Naphtalin. Während der Destillation des fixen Oels steigt die Temperatur bis 350°, dann geht ein neuer, bräunlichschwarzer oder blauer Körper über, der den Namen *fette Materie* (*matière grasse*) führt. In der Blase bleibt eine glänzende Kohle.

Die flüchtige Essenz, so wie sie aus der Fabrik erhalten wird, ist bernsteinroth, von starkem Geruch; sauer reagirend. Durch Destillation in einem Oelbade liefs sie sich in 4 Substanzen zerlegen, nemlich in 2, durch ihren Siedpunkt verschiedene, flüchtige Oele, in Naphtalin und in eine kleine Menge einer färbenden Substanz, die als theerartige Masse zurückbleibt.

Aus dem flüchtigeren, bei 130—160° destillirbaren Oele wurde durch sehr oft wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (15—20mal) und Kalilauge eine sehr leichte Flüssigkeit erhalten, welche nach 3maliger Destillation über Kalium sich auch damit nicht mehr veränderte. Sie heifst *Retinaphta*. Es ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, von angenehmem an den einiger Labiaten erinnernden Geruch und leicht stechendem Geschmack; bricht stark das Licht; von constantem Siedpunkt bei 108°; wird selbst bei —20° C. noch nicht fest. Aus den Resultaten dreier Analysen berechnet sich als einfachste Formel $= C_7\ H_8$, der Versuch gab 91,7 Kohlenstoff, 9,0 Wasserstoff, das spec. Gewicht des Dampfes $= 3{,}23$, nach obiger Formel berechnet 3,226.

Durch Einwirkung von trocknem oder feuchtem Chlorgas auf Retinaphta in der Siedhitze entsteht eine ölige, sehr schwere dichte Flüssigkeit, von gelbbrauner Farbe, sehr stechendem Geschmack und starkem meerrettigartigem Geruch; der Dampf reizt die Augen stark zum Thränen. Dieses Produkt hat grofse Aehnlichkeit mit dem Chlorbenzoyl; beide Verbindungen haben das nemliche Ansehen, spec. Gewicht und ähnlichen Geruch. Die Chlorretinaphta giebt aber mit Wasser keine Benzoesäure und

Salzsäure, da sie keinen Sauerstoff enthält. Mit Aetzkali verwandelt sie sich in Chlorkalium und in ein braunes, eigenthümlich riechendes Oel. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{14} H_{12} Cl_4$.

Brom bildet mit Retinaphta ein ganz analoges Produkt. — Mit Salpetersäure behandelt entwickelt sich Stickoxidgas, es bildet sich Blausäure, am Boden der Retorte setzt sich eine weifse körnige Substanz ab.

Bei der Destillation der flüchtigen Essenz bei einer höheren Temperatur geht, wie schon bemerkt, eine zweite ölartige Substanz über. Aus dieser stellten *Pelletier* und *Walter* einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff dar, den sie *Retinyl* nennen.

Zur Reindarstellung des Retinyls mufs es mehreremale destillirt werden, indem man jedesmal den ersten und flüchtigsten Antheil, der Retinaphta enthalten könnte, entfernt. Das so erhaltene Produkt wird öfter und hintereinander mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalilauge behandelt, und nach jeder Behandlung mit Schwefelsäure destillirt. Letztere Operationen mit Schwefelsäure, wodurch das Naphtalin entfernt wird, dürfen jedoch nicht zu oft wiederholt werden, da das Retinyl selbst von der Säure angegriffen wird. Als letztes Reinigungsmittel wurde auch hier wieder Kalium angewendet, aber auch von diesem wird das Retinyl wieder angegriffen, daher sie auch nicht zu oft wiederholt werden darf.

In reinem Zustande ist das Retinyl vollkommen klar und durchsichtig, am Lichte unveränderlich, weniger beweglich als die Retinaphta, von 0,87 spec. Gew., siedet bei 150° und destillirt ohne Rückstand. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphta, der Geschmack viel stechender, etwas bitter. Sein Verhalten gegen Chlor und Salpetersäure, so wie seine Zusammensetzung, sind von der der Retinaphta verschieden. Die Analyse führte zur Formel $= C_9 H_{12}$, das spec. Gew. des Dampfes $= 4{,}244$ gefunden, nach der Formel berechnet $= 4{,}247$.

Das Retinyl löst, wie Retinaphta, Schwefel und Iod auf; die Produkte durch Chlor und Salpetersäure sind nicht näher untersucht.

Das (*huile fixe*) fixe oder opalisirende Oel, das bei 280° übergeht, ist bräunlichgrün, an den Rändern blau, opalisirend und oft sehr trübe. Nachdem es durch Gyps filtrirt, dem Sonnenlichte ausgesetzt und mit Aetzlauge behandelt ist, ist es so weit gereinigt, dafs es zu Malereien an Gebäuden verwendet werden kann; es enthält aber dann noch Essigsäure, eine bituminöse Substanz, von welcher später bei der Untersuchung der fetten Materie die Rede seyn wird. Von allen diesen Substanzen durch den obigen ganz analoge Operationen und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kali befreit, bildet es einen andern eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, von seiner ölartigen Beschaffenheit *Retinol* genannt.

Der Siedpunkt des reinen Retinols liegt bei 238°; da es nur über freiem Feuer destillirt werden kann, so zersetzt sich bei jeder Destillation ein kleiner Theil in Produkte, wovon das eine flüchtiger, das andere feuerbeständiger als das Retinol selbst ist; es läfst sich daher eine zwischen 236 — 240° siedende Flüssigkeit schon als Retinol betrachten. Es ist eine klare, ölartige, sanft anzufühlende Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack; färbt sich nicht am Lichte; spec. Gew. $= 0{,}9$. Die Analyse führte zur Formel $C_8 H_8$, das spec. Gew. des Dampfes $= 7{,}11$ gefunden, 7,29 berechnet.

Auf Papier bringt Retinol einen Fettflecken hervor, der nach einiger Zeit verschwindet; Kalium verändert sich nicht darin; wenn es Retinyl enthält, so schwärzt sich das Kalium. Es absorbirt mehrere Gasarten, namentlich schweflige Säure; es verbindet sich nicht mit Alkalien. Bei der Behandlung mit Chlor in der Siedhitze färbt sich das Retinol gelblichbraun; nach dem Erkalten hat man eine durchsichtige dicke Masse von schwachem Rosengeruch. Durch Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme auf das Retinol bildet sich weder Blausäure noch eine kristallinische Substanz, sondern eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit. Das Retinol verbindet sich mit fetten Körpern, Oelen und löst mehrere Harze auf.

Das letzte Produkt der Destillation, die sogenannte *fette Materie*, wurde *Metanaphtalin* (*Pelletier* und *Walter*) oder *Retisteren* (*Dumas*) genannt. Die Reindarstellung gelingt auf folgende Weise: Aus der fetten Materie werden erst durch gelindes Kochen die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ausgetrieben, es destillirt dann bei verstärktem Feuer eine weifse oder pomeranzengelbe wachsähnliche Materie über, welche durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fliefspapier, Auflösen in starkem Alkohol und wiederholte Behandlung der daraus erhaltenen Kristalle mit concentrirter Schwefelsäure rein erhalten wird. Man erkennt diefs daran, wenn sich Schwefelsäure in der Kälte nicht mehr damit färbt.

Das Retisteren ist weifs, kristallinisch, ohne Geschmack, von schwachem, dem des Wassers ähnlichen Geruch; schmilzt bei 67°, siedet bei 325°. Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem und absolutem Alkohol, daraus in Lamellen kristallisirend. Aether löst es noch leichter; Naphta, Terpentinöl und die obigen Kohlenwasserstoffe sind die besten Auflösungsmittel. Der Schmelz- und Siedpunkt, die Löslichkeit in Alkohol, Aether und Oelen charakterisiren das Retisteren hinreichend, um es von einigen andern brenzlichen Materien zu unterscheiden. So schmilzt das Paraffin bei 43°, das Naphtalin bei 79° und das Paranaphtalin bei 180°.

Die Analysen gaben eine analoge Zusammensetzung mit Naphtalin, nemlich 93,7 Kohlenstoff, 6,9 — 6,5 Wasserstoff.

Das Retisteren verbindet sich nicht mit Alkalien; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf, in der Hitze wird es davon verkohlt. Chlorgas zersetzt es im geschmolzenen Zustande unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure in eine grünliche, harzähnliche, nicht weiter untersuchte Substanz. Salpetersäure ändert es in eine ochergelbe, harzähnliche, nicht flüchtige Materie, während Paranaphtalin bekanntlich mit Salpetersäure ein sublimirbares Produkt liefert.

Stickstofffreie organische, durch eigenthümliche Farben ausgezeichnete Verbindungen.

Farbstoffe.

Die Pflanzen und Pflanzentheile verdanken die mannigfaltigen Farben und Färbungen, die sie auszeichnen, der Gegenwart von bestimmten chemischen Verbindungen, die sich aus vielen darstellen und isoliren lassen. Diese Verbindungen heifsen im Allgemeinen *Farbstoffe;* sie besitzen alle Arten von Farbentönen, die verbreitetsten sind roth, gelb und grün; in den meisten gefärbten Pflanzentheilen finden sich gewöhnlich zwei Farbstoffe und oft mehrere nebeneinander, die rothen sind meistens begleitet von gelben, was ihre Scheidung und Darstellung erschwert.

Das Verhalten der Farbstoffe gegen Lösungsmittel ist ausnehmend ungleich, manche davon lösen sich in Wasser, andere sind nur in Alkohol oder Aether löslich, alle besitzen die Fähigkeit sich mit Alkalien zu verbinden und ihre alkalischen Eigenschaften aufzuheben, sehr viele verbinden sich mit Säuren. An dem Licht und namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleiden sie eine Veränderung, sie werden unter Sauerstoffaufnahme zerstört, *gebleicht.* In einem auf 120 bis 200° erwärmten Luftstrom erleiden die meisten die nemliche Veränderung wie im Sonnenlicht. In alkalischen Flüssigkeiten gelöst wird ihre Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und damit zerstört zu werden, ausnehmend befördert.

Ihre Verbindungen mit Alkalien besitzen meistens eine andere Farbe, als die Substanz für sich selbst, woher es kommt, dafs sie bei Berührung mit Alkalien augenblicklich ihre Farbe wechseln, die gelben Farbstoffe werden häufig braun, die rothen violett, blau oder grün. Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen viele Farbstoffe, wenn sie mit Säuren zusammengebracht werden. Die dunkelrothen werden meistens heller roth, die blauen roth.

Sehr viele dieser Materien sind in dem Zustande, in welchem sie aus Pflanzentheilen dargestellt werden, in den lebenden Pflanzen nicht vorhanden. So ist die frische Krappwurzel gelb und wird erst durch eine Art von Gährung roth; das frische Fernambukholz ist, sowie das Campecheholz, gelb oder braungelb, beide werden erst an der Luft roth. Eine Abkochung von beiden Hölzern wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dunkler und es entstehen bei hinlänglich langer Aussetzung an die Luft kristallinische gefärbte Substanzen, die sich in frischem Holze nicht nachweisen lassen. Diese Art von Farbstoffen verdankt ihre Farbe der Aufnahme einer gewissen Menge Sauerstoff, der sich ihnen durch Reductionsmittel, durch Schwefelwasserstoff und Zink, häufig entziehen läfst, wodurch sie farblos werden. In dieser Weise entfärbt der Luft preisgegeben, absorbiren sie den entzogenen Sauerstoff wieder und nehmen ihre frühere Farbe wieder an.

So giebt es eine Menge ungefärbter Substanzen, welche in Berührung mit Luft und Ammoniak Sauerstoff aufnehmen, wodurch neue, meistens stickstoffhaltige Farbstoffe entstehen, deren Bildung auf einer Oxidation und einer Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks beruht. Diese Art von Farbstoffen, das Lackmus, Orcein, Phloridzein etc., werden in dem Anhang abgehandelt werden.

Andere farblose Materien, wie Gallus- und Gerbesäure, wenn sie in geringen Mengen in alkalischen Flüssigkeiten gelöst der Luft ausgesetzt werden, färben sich dunkelblau oder purpurroth. Ein Gallapfel in reines Wasser gehängt, was etwas kohlensauren Kalk oder Magnesia enthält, umgiebt sich mit einer grünen, blauen oder purpurnen, zuletzt schwarzen Zone, es entsteht durch Oxidation der Gerbe- oder Gallussäure, bei Gegenwart von Alkali, ein wahrer Farbstoff.

Alle Farbstoffe werden durch Chlor zerstört, mit der schwefligen Säure gehen die meisten ohne Zerstörung des Farbstoffs farblose Verbindungen ein, sie werden gebleicht. Wird die schweflige Säure durch eine stärkere Säure abgeschieden, oder durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure übergeführt, so erscheint die Farbe wieder. (Eine rothe Rose wird in schwefligsaurem Gas weifs, in verdünnter Schwefelsäure nimmt sie wieder ihre Farbe an, in Chlorwasser getaucht wird sie roth, sodann durch Zerstörung der Farbe wieder weifs.)

Zu Thonerde haben die meisten Farbstoffe eine ausgezeichnete Verwandtschaft, ebenso zu Zinnoxid und anderen Oxiden, die in der Mitte zwischen Basen und Säuren stehen; diese Verbindungen heifsen *Lacke* und dienen als Malerfarben. Die Thonerde-Lacke werden meistens dargestellt durch Auflösung des Farbstoffs in Alaunwasser und durch Fällung mit einem Alkali, wo die Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde unlöslich niederfällt. Thonerdehydrat nimmt aus den meisten Farbstoffauflösungen den Farbstoff hinweg und verbindet sich damit. Vegetabilische Kohle, so wie Thierkohle, entfärben bei Gegenwart von freier Säure die meisten Farbstoffauflösungen, indem sie sich mit dem Farbstoff verbinden; Alkalien entziehen der Kohle den aufgenommenen Farbstoff.

1) *Gelber Farbstoff.*

Curcumagelb (Curcumin), aus der Wurzel von *Curcuma longa*. Um ihn im isolirten Zustande zu erhalten, zieht man nach *Vogel* und *Pelletier* die getrocknete Wurzel mit kochendem Alkohol aus, verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der den reinen harzartigen Farbstoff löst. Er ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 40°, ist in Masse bräunlichgelb, gepulvert hochgelb, in Wasser fast unlöslich, durch alkalische Flüssigkeiten wird er leicht gelöst mit rothbrauner Farbe. Hierauf gründet sich die Anwendung des mit Curcuma gefärbten Papiers als Reagens auf Alkali. Verdünnte Säuren lösen das Curcumin nicht, machen seine Lösungen aber blasser; von mehreren concentrirten Mineralsäuren wird es aber mit carmoisinrother Farbe gelöst; Wasser schlägt es daraus in gelben Flocken nieder. Die alkoholische Lösung wird

durch in Weingeist gelöste Borsäure nicht verändert, beim Abdampfen aber setzt sich eine carmoisinrothe Verbindung ab. Die Curcuma wird in der Wollen- und Seidenfärberei angewendet. Auch in der Pharmacie und in der Kochkunst dient es als Färbemittel.

Gelbes Harz von Gummi Guttae. Von *Garcinia Gambogia* (*Gambogia Gutta L.*) oder *Stalagmites gambogioides M.* etc. Es beträgt 60 bis 90 pCt. nach *Christison*, *Braconnot* und *John* von dem Gummigutt, aus dem es durch Ausziehen mit Aether rein erhalten wird. Durch Verdampfen der Lösung erhält man es als eine hyacinthrothe Masse, die ein hochgelbes Pulver giebt. Es ist fast geruch- und geschmacklos, wirkt drastisch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kaustischem Kali wird es zu einer dunkelrothen neutralen Flüssigkeit aufgelöst. Die Verbindungen mit den Erden sind unlöslich, so wie die mit den Metalloxiden. Zinnoxidul giebt eine prächtig gelbe Verbindung; die mit Eisenoxidul ist braun, mit Kupferoxid grün. Chlor bleicht und zerstört seine Farbe. In Chlorwasser vertheilt und damit abgedampft liefert es eine blafsgelbe, in Wasser unlösliche Substanz, welche chemisch gebunden Salzsäure enthält. Salpetersäure zersetzt es beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure.

Orleangelb. Aus *Orlean* (*Orellin*, *Anotto*, *Roucou*), einem stark riechenden Farbstoff, der durch Kneten der Saamen von *Bixa Orellana* und *Metella tinctoria* mit Wasser aufgeschlemmt gewonnen wird. Man trocknet den Orlean, zieht ihn mit Alkohol aus und behandelt die zur Trockne verdampfte brandgelbe Lösung mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der Farbstoff als eine rothbraune, weiche, klebrige, in der Wärme schmelzende, in der Kälte nicht spröde werdende Masse zurück. Er ist schwerer als Wasser und darin nur wenig löslich. Auch durch Ausziehen des Orlean mit kaustischem Kali, wodurch man eine dunkelrothe Flüssigkeit erhält, und durch Uebersättigen dieser mit Säure wird der Farbstoff mit pomeranzengelber Farbe gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er zuerst blau, dann grün, zuletzt violett. Salpetersäure verändert ihn bei Verdünnung in der Kälte nicht. Wird aber nur wenig concentrirte Säure zugesetzt, so wird das Gemenge zuerst grün, dann gelb und detonirt sehr leicht beim Erhitzen. Fette und flüchtige Oele färben sich rothgelb durch Orlean. — *Chevreul* fand zwei Farbstoffe darin; der eine ist gelb, in Wasser, Alkohol und wenig in Aether löslich und färbt mit Alaun gebeitzte Zeuge gelb. Der andere ist roth, wenig löslich in Wasser, leichtlöslich dagegen in Aether und Alkohol mit orangerother Farbe.

Carotin. Der aus den Möhren (*Daucus Carota*) zu erhaltende Farbstoff. Man zieht die getrockneten Möhren, oder das durch Erhitzen des frisch ausgepreſsten Saftes erhaltene Coagulum mit Aether aus, der den Farbstoff und fettes Oel aufnimmt. Nach dem Verdunsten der Lösung behandelt man den Rückstand mit kaustischem Ammoniak, wodurch das meiste Oel entfernt wird. Das zurückgebliebene Carotin wird wieder in Aether gelöst, dem man etwas Alkohol zusetzt. Beim freiwilligen Verdampfen schieſst das Carotin in kleinen, rubinrothen, unter dem Mikroskope als 4seitige Tafeln erkennbaren Kristallen an. Man legt es auf Löschpapier und wäscht das noch anhängende Oel mit Ammoniak ab. So gereinigt erhält es sich sehr lange unverändert, selbst im Sonnenlicht. Es hat weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist nicht flüchtig und unlöslich in Wasser. Von wasserfreiem Alkohol wird es in geringer Menge gelöst, von Aether nur bei Gegenwart von fettem Oele, was seine Auflösung begünstigt. Die Fette lösen es sehr leicht und färben sich dadurch schön gelb; diese Farbe wird jedoch sehr schnell durch den Einfluſs des Lichtes oder das Ranzigwerden des Oele zerstört, weshalb es auch nur aus frischgetrockneten Möhren erhalten werden kann. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf (*Wackenroder*).

Noch mehrere Pflanzentheile, wie die gelbe Rinde von *Faulbaum*

(*Rhamnus frangula*), Wollblumen (*Verbascum Thapsus*), Narcissen, Hagenbutten u. s. w. verdanken ihre Farbe harzigem Farbstoff.

Rhabarbergelb, Rhabarberstoff, Rhabarber-Bitter, Rhabarbarin, Rhabarbersäure und *Rhein.* Findet sich in den Wurzeln der verschiedenen Rheumarten zugleich mit Gerbestoff. Rein wird es erhalten durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Weingeist. Das Extract wird zur Trockne verdampft, dann so lange mit Wasser versetzt, als eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in heifsem gelöst, aus dem er beim Erkalten wieder niederfällt; hierauf in absolutem Alkohol gelöst, dieser abdestillirt und der vollkommen getrocknete Rückstand mit reinem Aether ausgezogen, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wird. Auch kann man das weingeistige Extract der Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzen, als ein schnell zusammenballender, dunkler Niederschlag entsteht. Wenn man mehr Säure zusetzt, so wird er gelb, pulvrig und enthält viel Gerbestoff. Oder man versetzt die trübe wässerige Auflösung des Extractes zuerst mit Ammoniak, so lange ein dunkelrother Niederschlag entsteht, vertheilt diesen in wenig Wasser und setzt so viel Schwefelsäure zu, dafs die rothe Färbung verschwindet. Die auf die eine oder andere Art dargestellte Substanz wird, wie die aus der Lösung in heifsem Wasser gefällte, mit Alkohol und Aether behandelt.

Das Rhabarbergelb kristallisirt aus seiner alkoholischen und ätherischen Lösung körnig, mit orangegelber Farbe; trocken ist es geruchlos, feucht riecht es wie Rhabarber; in kaltem Wasser ist das reine wenig löslich, mehr in warmem, woraus es sich extractartig absetzt. Auch in Weingeist ist es in der Kälte schwer löslich, es erfordert 350 Theile desselben. Die Lösungen schmecken widerlich bitter, reagiren schwach sauer. Eisenchlorid färbt die spirituöse Lösung braun, Bleizucker färbt sie rothgelb, nach einiger Zeit bildet sich ein hellrother Niederschlag. In Alkalien ist das Rhabarbarin mit violetter Farbe löslich. Durch Alaun wird diese Lösung vollständig entfärbt unter Bildung eines schönen, rothen, in Wasser gänzlich unlöslichen Niederschlags.

Bei gelinder Hitze schmilzt das Rhabarbarin und läfst sich zum grofsen Theil unzersetzt sublimiren. (*Geiger.*)

Dulk glaubt, dafs diefs Rhabarbarin ein verändertes Produkt und nicht als solches in der Wurzel enthalten sey. Er zieht deshalb diese mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit aus, digerirt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist und Eisensalze nicht mehr grün gefällt werden. Darauf wird die barythaltige Flüssigkeit filtrirt, mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt und damit zur Trockne verdampft, mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit übergossen, filtrirt, mit basisch essigsaurem Bleioxid gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen erhält man eine hygroskopische, röthlich gelbe, mit Kristallen untermengte Masse, die *Dulk* für den reinen Rhabarberstoff hält und *Rhein* nennt. Die Analysen der Substanz selbst und ihrer Barytverbindung, von *Brandes* angestellt, haben jedoch unvereinbare Resultate gegeben, und die ganze Arbeit verdient wiederholt zu werden.

Rumicin. (Entdeckt von *Geiger.*) Es ist in der Wurzel von *Rumex patientia* enthalten; wird daraus ganz auf gleiche Weise wie Rhabarbarin aus der Rhabarberwurzel gewonnen, und kommt in seinen Eigenschaften mit diesem fast ganz überein, so dafs es wahrscheinlich damit identisch ist.

Rhaponticin. (Entdeckt von *Hornemann.*) Es ist in der Wurzel von *Rheum rhaponticum* enthalten. Das wässerige Extract wird so lange mit Wasser vermischt, als sich ein gelber Niederschlag bildet, der mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten kristallisirt das Rhaponticin. — Es ist ein gelbes, glänzendes, kristallinisches Pulver, geschmack- und geruchlos; wenig löslich in Wasser und kaltem Weingeist, es wird leicht von kochendem Alkohol, Aether und Alkalien gelöst. Salpetersaures Queck-

silberoxidul, Chlorplatin und -Gold fällen seine weingeistige Lösung. Es soll Stickstoff enthalten.

Waugelb, Luteolin. In allen Theilen des Wau (*Reseda Luteola L.*) enthalten, wodurch die wässerige Abkochung der Pflanze eine gelbe, bei Verdünnung grüngelbe Farbe erhält. Säuren machen die Farbe blasser, durch Alkalien und viele Neutralsalze wird sie dunkler. Mit Alaun, Zinnchlorür und essigsaurem Bleioxid giebt die Abkochung schön gelbe Niederschläge, mit Eisenvitriol einen schwarzgrauen und mit Kupfervitriol einen grünbraunen Niederschlag. Das von *Chevreul* zuerst dargestellte *Luteolin* ist sublimirbar und kristallisirt dabei in gelben Nadeln. In Wasser ist es mit blafsgelber Farbe löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Kaliverbindung ist goldgelb, wird aber an der Luft bald grüngelb und dann rothbraun. — Aus diesem Farbstoff, sowie aus Gelbholz- und Quercitrongelb, wird das sogenannte *Schüttgelb* dargestellt, indem man die Abkochungen so lange mit geschlämmter Kreide und Alaunlösung vermischt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist.

Quercitrongelb, Quercitrin, Quercitronsäure. — Von *Chevreul* aus der Rinde von *Quercus nigra L.* (*Quercus tinctoria Mich.*) dargestellt; von *Bolley* näher untersucht. Formel: $C_{16} H_{16} O_9 + aq.$ (*Bolley.*) — Durch Ausziehen der gepulverten Rinde in einem Verdrängungsapparate mit Weingeist von 0,84 spec. Gew., Fällung des Gerbstoffs mit Leim oder nicht zu viel Kalk und Verdampfen des Filtrats zu erhalten. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, Zusatz von Wasser und Verdampfen wird der Farbstoff gereinigt. — Schwefel- oder chromgelbes, zum Theil kristallinisches Pulver, geruchlos, schwach bitter, löslich in 400 Th. kochendem Wasser, in 4—5 Th. absolutem Alkohol. An der Luft unveränderlich; die Lösung färbt sich nach und nach braunroth. Liefert bei der trockenen Destillation, unter Rücklassung von Kohle, ein flüssiges gelbes, bald erstarrendes Sublimat; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Ameisensäure. Die Auflösung reagirt sauer, neutralisirt Barytwasser vollkommen, beim Verdampfen wird die Säure aber verändert. Das durch Fällung der weingeistigen Lösung der Quercitronsäure mit weingeistiger Bleizuckerlösung erhaltene gelbe Bleisalz hat die Formel $C_{16} H_{16} O_9 + PbO$. (*Bolley.*)

Gelbholzgelb, Morin. Im Holz von *Brousonettia* seu *Morus tinctoria* enthalten, neuerlichst ebenfalls von *Chevreul* rein dargestellt, durch Ausziehen des Holzes mit Wasser, Verdampfen des Auszugs, bis er beim Erkalten Kristalle bildet, Lösen dieser Kristalle in Aether und Verdampfen zu erhalten. — Gelbe, kurze, zusammengehäufte Nadeln von bitterm (?) Geschmack, die mit Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier wieder gelb machen, wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem, die concentrirte Lösung läfst beim Erkalten kristallinische Flocken fallen, leichter löslich in Alkohol und noch löslicher in Aether, aus diesen Lösungen kristallisirt es leicht beim Verdampfen. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt schmilzt es und es destillirt eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu rothgelben Nadeln anschiefst, welche schwefelsaures Eisenoxid grün färben, ferner destillirt Wasser, brenzliches Oel und Gasarten, unter Rücklassung von sehr wenig Kohle. Kochende Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure, concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich orangegelber Farbe auf. An der Luft wird die wässerige Lösung roth, auch Salpetersäure färbt sie röthlich unter Trübung, concentrirte Schwefelsäure, so wie Alkalien erhöhen die gelbe Farbe der Lösung ohne Trübung, Alaunlösung färbt sie grünlichgelb, schwefelsaures Eisenoxid fällt sie grün. — Aufser dem beschriebenen Morin erhält man aus Gelbholz auch manchmal blässere Kristalle, *weifses Morin*, das etwas abweichende Eigenschaften hat, namentlich wird es durch schwefelsaures Eisenoxid nicht grün, sondern granatroth gefärbt.

Visetgelb, aus dem *Visetholz* (von *Rhus Cotinus L.*) zu erhalten. Ist wahrscheinlich ebenfalls kristallisirbar. Wird aber meistens als ein orangegelber, ins Grünliche stechender Firnifs erhalten, von adstringirendem

Geschmack, löst sich leicht in Wasser, concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangerother, ins Braune gehender Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich mit Kalilauge schön purpurn, später in rothgelb übergehend, ähnlich verhalten sich Barytwasser und Ammoniak; Alaun und Zinnsolution erhöhen die gelbe Farbe der wässerigen Lösung, essigsaures Bleioxid und Kupferoxid schlagen rothe Flocken daraus nieder, Eisenoxid färbt sie olivengrün mit braunem Niederschlag. Alaunte Wolle nimmt eine schöne Orangefarbe mit einem Stich ins Grünliche an.

Saflorgelb. Durch Ausziehen des *Saflors* (*Carthamus tinctorius*) mit Wasser zu erhalten. Digerirt man das Extract mit Weingeist, verdampft den Auszug und wiederholt diese Operation, zuletzt mit Aether-Weingeist, so erhält man die Farbe reiner. Eine weiche, dunkel braungelbe Masse von stechend salzigem und bitterm Geschmack, leicht löslich in Wasser (der auf angegebene Art gereinigte Farbstoff ist aber nur theilweise in Wasser löslich), die Lösung reagirt schwach sauer (der in Wasser unlösliche schmierige Theil ist in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt nicht sauer; Wasser trübt die geistige Lösung stark hellgelb flockig); Säuren entfärben die Lösung etwas, Alkalien verdunkeln sie in rothgelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt sie stark (die geistige Lösung des reinern Farbstoffs nicht), Zinnsolution und Bleizuckerlösung fällen sie gelb, Kupfervitriol olivengrün. — Diese Farbe ist übrigens noch nicht rein, sie enthält fettige und andere Theile. Das reinste Saflorgelb kennt man noch nicht.

Datiscagelb. In den Blättern und jungen Stengeln von *Datisca cannabina* enthalten. Eine braungelbe durchscheinende Masse von bitterm Geschmack, leichtlöslich in Wasser, die gelbe Lösung wird durch Säuren blässer, durch Alkalien dunkler gefärbt, Alaun färbt sie lebhaft gelb, Bleizucker fällt sie nicht, aber Quecksilbersalz fällt sie. In Weingeist ist es schwerlöslich; alauntes Wollenzeug wird davon dauerhaft gelb gefärbt.

Aehnliche Farben enthalten die *Narcissen* (*Narcissus Pseudo-Narcissus*), die *Gattäpfel*, der *Färbeginster* (*Genista tinctoria*), *Scharte* (*Serratula tinctoria*), die *Birkenblätter* (von *Betula alba*) und andere Pflanzen.

Rhamnusgelb. In den nicht völlig reifen Früchten von *Kreutzdorn* (*Rhamnus Cathartica*), *Färberdorn* (*Rhamnus infectoria*) und andern Rhamnusarten enthalten. — Grünlichgelbe Masse, von sehr bitterm ekelhaften Geschmack. Leicht löslich in Wasser; Alkalien färben den Saft bräunlich, Alaunlösung bewirkt darin einen gelben Niederschlag, Zinnsolution und Bleizucker fällen den Saft gelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt ihn stark ohne Fällung. — Der Farbstoff soll nach *Chevreul* im reinen Zustande in der Wärme flüchtig seyn. — Färbt Zeuge dauerhaft gelb.

Safrangelb, Polychroit. Hauptbestandtheil des *Safrans* (*Crocus sativus*). Durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit Weingeist zu erhalten. Dunkelbraunrothgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse, fast unlöslich in Aether und Oelen, von schwachem Honiggeruch und bitterm Safrangeschmack. Die an den Glaswänden verbreitete wässerige Lösung färbt Vitriolöl dunkelblau, dann braun; Salpetersäure grün, in andere Farben übergehend. — Nach *Henry* ist diese Substanz noch öl- und säurehaltig. Das davon durch Aether oder Alkalien befreite Safrangelb ist in Masse scharlachroth, geruchlos, wenig bitter, sehr schwerlöslich in Wasser mit gelber Farbe, leichtlöslich in Weingeist mit rothgelber Farbe, auch in Aether, den ätherischen und fetten Oelen löslich. Alkalien lösen es leicht, die Lösung wird durch Säuren gefällt. Sonst verhält es sich wie oben angegeben; wird aber sehr schnell durch Licht zerstört.

Gelber Farbstoff von *Lichen parietinus.* Wird nach *Schrader* durch Ausziehen dieser Pflanze mit kochendem Alkohol erhalten, indem er aus der Lösung beim Erkalten in langen glänzenden Blättchen kristallisirt, welche sich zusammenkneten lassen, in der Wärme leicht schmelzen und beim Erkalten zu einer schwer pulverisirbaren Masse gestehen. Er ist in

Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge. Nach *Herberger* ist er theilweise unverändert sublimirbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst, die sich bald in blutroth verändert. Die alkalische Lösung ist anfangs ebenfalls carminroth, wird aber bald violett; Säuren scheiden den Farbstoff in gelben Flocken daraus ab. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen ihn mit gelber Farbe. Zinnoxidul und Bleioxid geben damit gelbe Niederschläge. Wird der gelbe Farbstoff lange mit Wasser gekocht, so löst sich ein Theil darin, der beim Erkalten roth und kristallinisch niederfällt, in kaltem Wasser unlöslich ist, dagegen leicht von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen gelöst wird. Schwefelsäure, kaustische und kohlensaure Alkalien lösen ihn mit rother Farbe, und Zinnoxidul und Bleioxid geben röthliche Verbindungen damit. Die Flechte enthält $3\frac{1}{2}$ pCt. Farbstoff, welcher $\frac{1}{7}$ rothen enthält.

Spiräain. Gelber Farbstoff, aus den Blumen von *Spiraea ulmaria* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Aus der ätherischen Lösung wird es durch Wasser gefällt, dann in Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten beigemengtes Fett abscheidet. Durch Verdunsten erhält man das Spiräain. Um es vollkommen rein darzustellen, mufs die Lösung in Weingeist mehrmals wiederholt werden. Es stellt so ein gelbes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Aether und Alkohol ist. Im concentrirten Zustande sind diese Lösungen dunkelgrün, im verdünnten gelb und röthen schwach Lackmus. Kaustische Alkalien lösen es mit gelber Farbe, beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus; durch Neutralisation mit starken Säuren wird es wieder unverändert gefällt. Die alkalischen Lösungen bräunen und zersetzen sich an der Luft. Durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein wird die weingeistige Lösung des Spiräain's gelb gefällt, durch Bleizucker entsteht ein carminrother Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Eisenoxidulsalze fällen es dunkelg. n, Eisenoxidsalze schwarz, Zinkoxidsalze mit wenig Ammoniak versetzt geben einen gelben Niederschlag, der in mehr Ammoniak löslich ist. Die Verbindung mit Kupferoxid ist grasgrün. Salpetersaures Silber fällt die weingeistige Lösung nur bei Zusatz von Ammoniak, worin der entstehende schwarze Niederschlag unlöslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxidul giebt zuerst einen gelbbraunen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlag. Sublimat, Chlorgold und Chlorplatin fällen die Lösung nicht. — *Löwig* und *Weidmann* fanden das Spiraeain bestehend aus 59,94 Kohlenstoff, 5,14 Wasserstoff und 34,92 Sauerstoff, wornach sie die Formel $C_{15}\,H_{16}\,O_7$ berechnen, was aber einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt voraussetzt, als durch die Versuche gefunden wurde. Die durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Spiraeain's vermittelst in Weingeist gelöstem Bleizucker erhaltene Bleiverbindung ist nach der Formel $C_{15}\,H_{15}\,O_7 + 2PbO$ zusammengesetzt. — In höherer Temperatur wird das Spiraeain zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Wärme mit rother Farbe gelöst und erst durch längeres Kochen verändert, ohne jedoch Kleesäure zu bilden. Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung und es kann durch Wasser wieder unverändert daraus geschieden werden. Salzsäure wirkt nicht darauf. Brom zersetzt es unter Bildung von viel Bromwasserstoffsäure und einer rothen eigenthümlichen, aus mehreren Verbindungen bestehenden Masse. (*Löwig* und *Weidmann.*)

Chelidoxanthin. Gelber, in der Wurzel, Kraut und Blüthe von *Chelidonium majus* enthaltener Bitterstoff. — Bildet undeutliche Nadeln, meist eine gelbe, bröckliche, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem lösliche Masse; unlöslich in Aether, leicht löslich in wasserhaltigem Alkohol. Die Lösungen sind intensiv gelb, schmecken aufserordentlich bitter und werden durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Die wässerige Auflösung wird durch Gallustinctur gefällt. (*Probst.*) — S. Annal. der Pharm. Bd. XXIX. S. 128.

Blattgelb, Xanthophyll. Man erhält es aus den im Herbste gelbgewordenen Blättern durch Ausziehen mit Alkohol, den man alsdann bis auf $^7/_8$ abdestillirt. Aus dem Rückstand setzt sich eine körnige Substanz ab, von der man noch mehr bei der vollkommnen Abdestillation des Alkohols erhält. Es ist das Blattgelb gemischt mit einem flüssigen und einem festen Fett, die man zum Theil durch Verseifen und Behandeln mit kaltem Alkohol, jedoch nicht vollständig, von dem Blattgelb trennen kann. Es entsteht wahrscheinlich aus dem Chlorophyll, dieses kann aber auf keine Weise daraus wieder dargestellt werden.

2) *Rother Farbstoff.*

Drachenblut (*Sanguis Draconis*), im reinsten Zustande *Draconin* genannt. Aus *Calamus petraeus Lour* und anderen Calamus-Arten, ferner *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draco* zu erhalten. — In Masse rothbraun, mattglänzend, spröde, leicht pulverisirbar, ein hochrothes Pulver gebend; leicht schmelzbar in gelinder Wärme. Es kommen mehrere Sorten im Handel vor. Geschmack- und geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber schwachen Benzoegeruch; von 1,196 spec. Gewicht; in Wasser unlöslich. Löst sich leicht in Weingeist, Aether und Oelen; auch Alkalien lösen es auf mit violetter Farbe; Essigsäure löst es ebenfalls, Vitriolöl verkohlt es. Soll etwas Benzoesäure enthalten. — Wird zu Zahnpulver u. s. w. verwendet. Dient in der Färberei und Malerei, zu Firnissen etc.

Sandelroth (*Santalin*). Aus *rothem Sandelholz* (von *Pterocarpus santalinus*) mit Weingeist zu erhalten. Dunkelrothes, in Masse zum Theil glänzend grün erscheinendes, dem vorhergehenden ähnliches Farbharz, geschmacklos, bei 80° R. schmelzbar; unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalien; starke Mineralsäuren fällen die Lösung. Auch in Essigsäure, so wie in Weingeist und Aether leichtlöslich; die geistige Lösung wird durch Zinnsolution purpurfarben, durch Bleizucker violett gefällt; die ätherische Lösung ist gelb, färbt sich aber beim Verdampfen an der Luft (nicht bei Luftausschlufs) schön purpurroth. Von ätherischen Oelen lösen es besonders die sauerstoffreichen, die sauerstofffreien sind ohne Wirkung darauf, ähnlich verhalten sich die fetten Oele; *Voget.* — Nach *Pelletier* besteht es aus 75,03 Kohlenstoff, 6,37 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff.

Rother Farbstoff der falschen Alkanna, Anchusasäure; Pelletier (von *Anchusa tinctoria L.*). Durch Ausziehen mit Aether oder durch Ausziehen der mit Wasser vorher erschöpften Wurzel mit kohlensauren Alkalien und Fällen der alkalischen Auflösung mit einer Säure zu erhalten. Dunkel braunrothe, feste, leicht schmelzbare Masse; geschmack- und geruchlos. Bei vorsichtigem Erhitzen mit violetten, den Ioddämpfen ähnlichen, stechend riechenden Dämpfen zum Theil flüchtig. Unlöslich in Wasser. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Reagens auf Alkalien. Die alkalischen Lösungen, selbst die Verbindung mit Magnesia, sind in Weingeist und Aether löslich. Säuren stellen die rothe Farbe der alkalischen Verbindungen wieder her. Leichtlöslich in Weingeist (die mit Wasser vermischte Lösung färbt sich an der Luft blau). Zinnsolution fällt die Lösung carmoisinroth, Bleizucker blau, Eisenvitriol violett. Auch sehr leichtlöslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen. — Enthält nach *Pelletier* in 100 Th. 71,178 Kohlenstoff, 6,826 Wasserstoff und 21,996 Sauerstoff. — Ueber den Farbstoff der *orientalischen Alkanna, Al henna* (von *Lawsonia inermis*), s. Journal de pharmacie, Août 1824, p. 405, und Magaz. für Pharmac. Bd. 8. S. 180.

Johanniskrautroth, Hypericumroth. Aus den Blüthen, wohl auch den Früchten von *Hypericum perforatum* mit Weingeist zu erhalten. Eine dunkelrothe, harzglänzende, in dünnen Lagen durchscheinende glänzende weiche, klebende, leicht schmelzbare, weichharzähnliche Substanz, die einen starken kamillenähnlichen Geruch (von ätherischem Oel herrührend?) verbreitet und etwas scharf, gelinde aromatisch, schmeckt; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in Alkohol, Aether und äthe-

rischen Oelen, unlöslich in fetten Oelen bei gewöhnlicher Temperatur, aber löslich beim Erhitzen mit denselben, ferner löslich in reinen Alkalien mit grüner Farbe, in der concentrirten Lösung erscheint aber die Farbe bei zurückfallendem Lichte roth. Mit erdigen Alkalien und schweren Metalloxiden bildet es meistens gelbe Niederschläge, verhält sich also auch gegen Basen gleichsam als Säure. Soll, innerlich genommen, in einer Dosis von 2—10 Gran starken Hunger erregen (?!); *Buchner*. Dieses Roth ist in dem officinellen Ol. Hyperici enthalten.

Saflorroth, Carthamin, Carthaminsäure; Döbereiner. Aus *Saflor* (von *Carthamus tinctorius*) zu erhalten. Man zieht die Blumen mit kaltem Wasser aus, dem wenig Essig zugesetzt wird, so lange sich dieses durch Saflorgelb (S. 489) gelb färbt, zieht sie dann mit verdünntem wässerigen kohlensauren Natron aus, legt in die Lösung Baumwollenzeug, schlägt mit Citronensaft nieder, zieht das gefärbte Zeug durch kaltes Wasser, löst den Farbstoff wieder mit kohlensaurer Natronlösung auf, und schlägt ihn mit Citronensaft nieder. Durch Abgiefsen, Filtriren und Trocknen erhält man das reine Carthamin. (Nach *Berzelius* ist das Binden an Zeug unnöthig, und man erhält aus der alkalischen Lösung durch Niederschlagen mit *reiner* Citronensäure sogleich sehr schönes Carthamin) — Eine feste pulverige Substanz, in Masse auf der Oberfläche schön grün, metallglänzend schimmernd; in dünnen Lagen ausgebreitet schön purpurroth; röthet feuchtes Lackmus. Unlöslich in Wasser und Säuren, leichtlöslich in Alkalien; damit eine farblose oder gelbe Auflösung bildend, welche nach *Döbereiner* zum Theil kristallisirbar ist. Durch Säuren mit rosenrother Farbe fällbar. Verhält sich also wie eine Säure. Seidenzeug u. s. w. färbt es schön rosenroth; diese Farbe wird im Sonnenlichte leicht gebleicht. In Weingeist etwas schwerlöslich; noch schwerer löslich in Aether. — Dient zum Rosenrothfärben; auch als feine Malerfarbe, Schminke u. s. w. (*Rouge végetale*).

Chica. So nennt man zinnoberrothe Kuchen, einer harzigen Farbe, die aus den durch Trocknen rothgewordenen Blättern der *Bignonia Chica Humb.* in Südamerika erhalten wird. Dient zum Färben der Zeuge. Die Indianer färben sich damit die Haut. (Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 11. S. 49.)

Krapproth. Der Färbestoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*, Färberröthe) ist der Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker gewesen; sie enthält mehrere Farbstoffe, die nur äufserst schwierig von einander zu trennen sind, weshalb die meisten nur Gemenge untersuchten. *Kuhlmann, Robiquet* und *Colin, Gaultier de Glaubry* und *Persoz*, zuletzt *Runge*, haben sich damit beschäftigt. Die beste Sorte Färberröthe wird in Kleinasien gezogen, und die levantische, dort unter dem Namen *Lizzari* oder *Alizzari* bekannt, ist daher die geschätzteste. Doch auch im südlichen Europa wird sie häufig kultivirt. Man trennt von der Wurzel die kleinen Fasern und die äufserste Haut, was Mullkrapp oder Krappkleie genannt wird, eben so wie die Marksubstanz, die man Korkkrapp nennt. Das zerstofsene Holz der Wurzel kommt unter dem Namen *ächter Krapp* in den Handel. Die frische Wurzel ist gelb, beim Aufbewahren wird sie roth, durch das Alter braunroth und enthält dann keinen rothen Farbstoff mehr. *Runge* hat daraus fünf Farbstoffe, drei in Wasser unlösliche, rothe, einen in Wasser löslichen, gelben und einen unlöslichen, braunen geschieden. Er nennt die drei rothen Farbstoffe: *Krapp-Purpur, Krapp-Roth* und *Krapp-Orange* und beschreibt ihre Darstellung folgendermafsen:

1) *Krapppurpur.* Die Wurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht. Beim Erkalten der siedendheifs filtrirten Lösung scheidet sich eine rothbraune Substanz ab, die man von der klaren rothen Flüssigkeit trennt. Diese wird mit Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Tagen hat sich hierdurch ein rother Niederschlag vollständig geschieden, der von 10 Pfund Wurzeln nur ein Loth beträgt. Man wascht ihn mit Wasser ab, zieht durch Salzsäure die Thonerde aus und löst ihn alsdann in Alkohol, woraus er sich als kristallinisches Pulver mit pomeranzenrother Farbe absetzt. Beim Erhitzen schmilzt

der Krapppurpur, verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt, ohne dafs das Sublimat irgend kristallinisch erscheint. Er ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt. Verdunnte Säuren lösen ihn in der Wärme mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet er sich in orangegelben Flocken aus. Von Alkalien wird er mit hochrother Farbe gelöst. Er hat eine so grofse Verwandtschaft zum Kalk, dafs wenn seine Lösung mit Kreide gekocht wird, aller Farbstoff sich damit verbindet.

2) *Krapproth.* Es macht den Hauptbestandtheil der sich aus der heifsen Alaunabkochung absetzenden Masse aus. Von dem eingemengten Krapppurpur scheidet man es durch Auskochen mit Salzsäure, Lösen in Alkohol, Fällung aus dieser Lösung mit starker Alaunsolution, so oft diese noch rothgefärbt bleibt, und Umkristallisiren in Aether, aus dem es als ein kristallinisches, braungelbes Pulver erhalten wird. Es schmilzt in der Wärme zu einer orangefarbenen Flüssigkeit und sublimirt in glänzend orangefarbenen Nadeln mit Hinterlassung von Kohle, die sich alsdann unzersetzt verflüchtigen lassen. Es ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten daraus in Flocken nieder. In Alkohol und Aether ist es mit rothgelber Farbe löslich. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit Purpurfarbe, Kali mit veilchenblauer, ebenso Kalkwasser. Das Krapproth ist der eigentliche Farbstoff des sogenannten Türkischroth.

3) *Krapporange.* Man wäscht die Wurzel mit Wasser gut ab, digerirt sie mit lauwarmem Wasser und seiht die Flüssigkeit durch Mousselin. Nach mehrstündiger Ruhe setzt sich der Farbstoff in schillernden Kristallblättchen ab, die man in kochendem Alkohol löst, aus dem sie beim Erkalten niederfallen. Man wascht sie alsdann mit kaltem Spiritus ab, bis eine Probe sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löst. Das Krapporange ist ein gelbes Pulver, welches zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und gelbe Dämpfe bildet, die sich zu einer gelbbraunen Masse verdichten. Selbst von kochendem Wasser wird es nur wenig gelöst, ebenso von kaltem Alkohol, leichter von heifsem Alkohol und von Aether. Ammoniak löst es mit rothbrauner, Kali mit rosenrother Farbe.

Diese drei Farbstoffe zusammen oder theilweise getrennt, geben die verschiedenen Nuancen für die mit Krapp gefärbten Zeuge. Der von *Persoz* und *Gaultier de Glaubry* dargestellte Farbstoff enthielt alle drei gemengt. *Robiquet's Alizarin* ist vorzüglich Krapproth, doch nicht frei von den beiden andern, da sie alle sublimirbar sind. Diese Farbstoffe sind leichtlöslich in Eiweifs, beim Coaguliren dieses durch Hitze bleiben sie damit verbunden. Chlorcalciumsolution fällt das gefärbte Eiweifs. Wird seine Lösung mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium versetzt, so wird der ganze Farbstoffgehalt, verbunden mit phosphorsaurem Kalk und wenig Eiweifs, gefällt. Durch Urin wird der Farbstoff der Färberröthe leicht gelöst. Milch färbt sich damit gelb, und rothgefärbter coagulirter Käse setzt sich ab. Auf der leichten Löslichkeit der Krappfarben in eiweifshaltigen Flüssigkeiten und auf ihrer noch gröfseren Verwandtschaft zum phosphorsauren Kalke beruht es, dafs die Knochen von Thieren, die längere Zeit mit Krapp gefüttert werden, sich allmählig roth färben. Wenn das Thier wieder andere Nahrung erhält, so verschwindet die Farbe mit der Zeit wieder.

Krappgelb (Xanthin) wird erhalten, wenn man die Wurzel kalt mit Wasser auszieht, die Lösung mit Kalkwasser fällt, den Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wodurch Krappgelb und essigsaurer Kalk gelöst wird. Man verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Diese Lösung wird mit Bleizucker gefällt, der einen scharlachrothen Niederschlag bildet, den man durch Schwefelwasserstoff zersetzt; man erhält eine schön gelbe Lösung von Krappgelb.

Das *Krappbraun* ist eine in Wasser und Alkohol unlösliche, durch Alkali ausziehbare Substanz. Aus dieser Lösung wird sie durch Uebersättigung mit einer Säure gefällt. Zum Färben ist diese Substanz nicht anwendbar *(Runge)*.

Es ist erwähnt worden, dafs die frische Krappwurzel gelb und nicht roth ist, und dafs sich die reiche rothe Farbe in ihr erst unter gewissen Umständen bildet, durch eine Art von Gährung, oder vielleicht richtiger Verwesung, Oxidation, denn der Luftzutritt hat einen entschiedenen Einfluss darauf. Dieser Vorgang ist so gut wie nicht ermittelt und es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs alle die verschiedenen Farbstoffe im Krapp, der gelbe sowohl wie der rothe, Modificationen eines und desselben Körpers sind.

So erhält man z. B. aus allen Farbstoffen des Krapps, nach irgend einer Methode dargestellt, wenn sie trocken mit Vorsicht erhitzt werden, gelbe oder gelbrothe lange Nadeln, welche auf Zeugen sich mit allen Farb-Nüancen in Roth befestigen lassen, und diese gefärbten Stoffe sind eben so dauerhaft am Licht, wie die mit dem Krapp erhaltenen (*Robiquet*). *Robiquet* und *Colin*, welche diese Art von Sublimation des Krappfarbstoffes zuerst beobachteten, gaben ihm den Namen *Alizarin*, und führen zu seiner Darstellung folgende Methode an.

Gepulverter Krapp wird mit 3 bis 4 Theilen Wasser kalt 10 Minuten macerirt, ausgepreſst und kolirt, die Kolatur wird bald gallertartig; man läfst sie auf einem Filter abtröpfeln und behandelt sie, halbtrocken, kochend mit absolutem Alkohol, bis sich dieser nicht mehr färbt; der Weingeist wird bis auf ¼ abdestillirt, der Rückstand mit etwas Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, wo sich gelbe Flocken absondern, welche wohl mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig in einem Sublimirapparat erhitzt werden, wo das Alizarin aufsteigt. *Zennek* macerirt Krapppulver mit kaltem Wasser, bringt den vom Auszug befreiten Rückstand mit etwas Wasser und Hefe in Gährung, behandelt den von der Flüssigkeit durch Auspressen befreiten Rückstand mit Alkohol, destillirt den Auszug auf ¼ ab, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und sublimirt den erhaltenen flockigen rothbraunen Niederschlag in mäfsiger Wärme. Oder er zieht Krapppulver unmittelbar, oder nachdem es mit kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, mit Aether aus und sublimirt den durch Destillation vom Aether befreiten Rückstand des Auszugs (*Poggendorffs* Annalen Bd. 13. S. 375). — Das so erhaltene *Alizarin* bildet durchsichtige, rothgelbe, stark glänzende, oft mehrere Linien lange, nadelförmige Kristalle; ist geschmack- und geruchlos (nach *Zennek* schmeckt es bitterlich sauer) und läfst sich sublimiren; in kaltem Wasser wenig, in heifsem mehr löslich, die Lösung ist rosenroth; in Alkohol und Aether nach *Colin* und *Robiquet* leicht-, nach *Zennek* schwerlöslich; die weingeistige Lösung ist rosenroth, die ätherische goldgelb, die Lösungen reagiren nach *Zennek* sauer; in Alkalien auch leicht auflöslich, die Auflösungen sind violett oder blau, und werden beim Verdünnen roth; diese Auflösungen werden durch Säuren gefällt, durch schweflige Säure rostgelb, diese Niederschläge lösen sich in überschüssigem Ammoniak wieder mit dunkelrother Farbe; Alaun schlägt, in Verbindung mit etwas Kali, aus der wässerigen Lösung einen rosenfarbenen Lack nieder. Nach *Köchlin* ist das *Robiquet-Colin'sche* Alizarin ein durch Krapproth gefärbtes Harz, welches im reinen Zustande gelblichweifse Nadeln beim Sublimiren bildet, die sich nicht färben mit Alkalien u. s. w. (Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 51); hiergegen sprechen aber die spätern Versuche von *Zennek* (s. o.) und *L. Gmelin*, welcher aus reinem Krapplack (s. u.) viel Alizarin erhielt (*dessen* Handbuch der Chemie, 3te Aufl., Bd. 2. S. 660).

Robiquet und *Colin* fanden, dafs wenn man gepulverte Krappwurzel mit soviel concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, dafs ein dicker Brei entsteht und diese Mischung sich selbst überläfst, dafs die holzigen und andere in Wasser löslichen Theile, namentlich der gelbe Farbstoff zerstört und verkohlt werden, während der rothe keine Veränderung erleidet. Mit Wasser wohl ausgewaschen bleibt mithin der reine Farbstoff in Verbindung mit der durch Schwefelsäure entstandenen Kohle, und es wird sogar (nach *Robiquet* und *Colin*) durch dieses Verfahren eine gröfsere Menge Farbstoff

ausziehbar gemacht, die sich sonst von der Holzfaser nicht trennen läfst. Zum Beweis der Präexistenz des Alizarins in der Wurzel führt *Robiquet* an, dafs wenn man auf ein Blatt Papier, was auf einer erwärmten Platte liegt, feingepulverten durch Schwefelsäure verkohlten Krapp streut, 2 bis 3 Linien dick, und fortfährt zu erhitzen, so sieht man aus dem Pulver, ohne dafs sich das Papier schwärzt, seidenartige Nadeln von Alizarin emporsteigen, von prächtig rother Farbe. Die auf dem angegebenen Wege dargestellten Kristalle von Alizarin sind mehrentheils begleitet von einer fetten Substanz, welche seine Löslichkeit in Wasser und Beizmitteln wie Alaunlösung hindert; durch vorheriges Befeuchten mit Alkohol wird diese Eigenschaft beseitigt.

Es scheint demnach, als ob das Alizarin zu dem eigentlichen rothen Farbstoff im Krapp in der nemlichen Beziehung stehe, wie sublimirter Indigo zu gewöhnlichem reinem Indigo; beide sind dem Verhalten nach identisch.

Döbereiner beobachtete, dafs gewöhnlicher Krapp mit warmem Wasser übergossen in Gährung geräth, ohne dafs dadurch der rothe Farbstoff eine Veränderung erleidet.

Krapplack. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Verbindung des Krappfarbstoffs mit Thonerde, welche, der Schönheit und Dauerhaftigkeit ihrer Farbe wegen, in der Malerei sehr geschätzt wird. Nach *Robiquet* und *Colin* erhält man einen schönen Krapplack, wenn 2 Th. Krapp mit 8 Th. Wasser 10 Minuten macerirt, sodann stark ausgepreſst und dieses Verfahren noch zweimal wiederholt wird; der Rückstand wird nun im Wasserbade mit einer Auflösung von 1 Th. Alaun in 12 Th. Wasser zwei bis drei Stunden erwärmt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach und nach mit reinem kohlensaurem Natron versetzt. Der erst erhaltene Niederschlag ist der schönste; die Niederschläge werden gewaschen und getrocknet.

Einen sehr schönen Krapplack erhält man ferner, wenn der Krapp mit Wasser so lange gewaschen wird, bis sich dieses nicht mehr gelb färbt, sodann mit Alaunwasser in der Wärme ausgezogen und der Auszug mit einer Auflösung von Borax gefällt wird.

Blauholzroth, Hämatin, Hämatoxylin. Von *Chevreul* entdeckt. In dem *Blauholz, Campeschenholz* (von *Haematoxylon campechianum*) enthalten. Der wässerige, zur Trockne verdampfte Auszug des Campeschenholzes wird mit heifsem Alkohol von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen, der filtrirte Auszug mit wenig Wasser versetzt, und verdunstet, wo das Hämatin kristallisirt, welches man mit kaltem Weingeist wäscht. — Kristallisirt in feinen glänzenden, gelbrothen Schuppen (nach *Teschemacher* in rectangulären Säulen mit gerade abgestumpften Seitenkanten und 3 Flächen zugeschärft) von bitterm und herbem Geschmack, ist luftbeständig. In reinem Zustande wenig löslich in Wasser; eine geringe Menge färbt aber Wasser schon roth, die wässerige Lösung kristallisirt schwierig beim Verdunsten (in Verbindung mit braunfärbender Materie ist es leichter löslich in Wasser). Ziemlich löslich in Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung wird durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure etwas heller. Die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischte rothe Flüssigkeit verliert beim Contact mit metallischem Zink ihre Farbe, und wird nach Entfernung des Zinks an der Luft wieder roth. *Kuhlmann* bemerkte in der entfärbten Flüssigkeit die Bildung von weifsen Kristallen. Mehrere Säuren erhöhen die Farbe. Reine Alkalien färben sie anfangs purpurn, dann violett, erdige Alkalien fällen sie blau, Alaun fällt und färbt sie violett; viele Metallsalze, Zinnsolution, Bleisolution u. a. bilden damit blaue Niederschläge; Thierleim fällt sie in rothen Flocken.

Fernambukroth, Brasilin. Aus *Fernambuk* und *rothem Brasilienholz* (von *Caesalpinia Crista* [?], *brasiliensis* u. s. w.) zu erhalten. Im unreinen Zustande feste, dunkelrothgelbe Masse, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung ist röthlichgelb, wird an der Luft roth, durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure wird sie blässer,

durch mehr Säure roth, unter Absatz von Flocken; Hydrothionsäure und schweflige Säure entfärben sie. Starke Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Alkalien färben die Lösung violett (Reagens auf Alkalien). Bleiessig fällt sie dunkelroth. Mehrere Säuren, Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Citronensäure u. s. w. färben das Fernambukpapier anfangs roth, dann gelb, oder gleich gelb. Schweflige Säure bleicht es. — Das *reine* Brasilin kristallisirt nach *Chevreul* in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in der Hitze, wie es scheint, zum Theil flüchtig sind, gröfstentheils aber zerstört werden und ein saures ammoniakhaltendes Destillat liefern. Salpetersäure verwandelt es zum Theil in Kohlenstickstoffsäure (?). In Wasser, Weingeist und Aether ist es löslich. Die rothgelbe wässerige Lösung wird durch starke Säuren wie angeführt verändert, Hydrothionsäure entfärbt sie, Alkalien färben sie purpurviolett, ähnlich wirken Bleioxid und Zinnoxid, welche eben so gefärbte Niederschläge bilden. Alaunerde bildet einen rothen Lack.

Die *rothe Farbe der Blumen* von *Rosen, Gichtrosen (Paeonia off.), Klapperrosen (Papaver Rhoeas), Halsrosen (Althaea rosea), Nelken (Dianthus Caryophyllus), Cactus, Gladiolus* und vieler andern, welche man am einfachsten durch Behandeln der Blumen (die, wenn sie fettige, harzige oder wachsartige Theile enthalten, zweckmäfsig vorher mit Aether erschöpft werden) mit Weingeist erhält, ist eine dunkelrothe Masse oder ein hochrothes Pulver, leicht löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, unlöslich in Aether und Oelen. Säuren erhöhen in der Regel die Farbe der Lösungen, Alkalien ändern sie zum Theil erst in Blau, ein Ueberschufs in Grün und endlich Gelb um, Bleiessig fällt sie meistens grün, auch gelb, Bleizucker eben so oder mehr blau, auch violett. Licht bleicht die rothe Farbe mehr oder minder schnell, eben so wässeriges Chlor.

Rother Farbstoff der Blätter im Herbst, Erythrophyll. Die Blätter mancher Bäume und Sträucher werden im Herbste roth, alle diese tragen auch Früchte, in denen derselbe Farbstoff enthalten ist. Man zieht ihn durch Alkohol aus, destillirt diesen ab, wobei sich Harz und Fett scheidet und durch Filtration getrennt wird. Die klare Flüssigkeit läfst sich mit Wasser ohne Trübung mischen. Essigsaures Bleioxid fällt daraus einen grasgrünen Niederschlag. Man setzt so lange Bleizucker zu, als der Niederschlag sich schnell in graubraun verändert, er besteht dann zum gröfsten Theil nur aus einer Verbindung der Pflanzensäuren in den Blättern mit Bleioxid. Man filtrirt; die von nun an erzeugte Fällung durch Bleioxid ist schön grasgrün und behält diese Farbe bei. Man zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und verdampft die Flüssigkeit im luftleeren Raume zur Trockne. Er ist rothbraun, wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Die neutralen grünen Verbindungen mit Alkalien oxidiren sich an der Luft, nicht aber der grüne Niederschlag mit Bleioxid. — Ganz ähnlich verhält sich der aus rothgefärbten Beeren dargestellte Farbstoff (*Berzelius*).

3) *Blauer Farbstoff.*

Von diesem kennt man auch nur sogenannten *extractiven* oder *blauen farbigen Extractivstoff*. — Derselbe ist in mehreren Blättern, Blumen und Früchten enthalten. — Wird den vorhergehenden ähnlich erhalten. — Dahin gehören das *Blau* der *Violen* (von *Viola odorata* etc.), der *Iris* (von *Iris germanica*), *Ageley* (von *Aquilegia vulgaris*), *Malven* (von *Malva sylvestris*), das Violettblau der *Heidelbeeren* (von *Vaccinium Myrtillus*), *Hollunderbeeren* (*Sambucus nigra*), der *blauen Trauben* (*Vitus vinifera*), des *Blaukohls* (*Brassica oleracea rubra*), die Rinde der *blaurothen Rettige* (*Raphanus sativus*) u. v. a. Mancher könnte zum Theil ebensowohl zum rothen, so wie mancher rothe Farbstoff (wohl nicht aller!) zum blauen gezählt werden, der durch Säuren geröthet wurde. Sämmtliche Farben sind ebenfalls leicht in Wasser und Weingeist löslich; werden auch leicht durch Licht u. s. w. zerstört. Durch Säuren werden sie geröthet;

Alkalien ändern die blaue Farbe in *grün*, später gelb. Sind deshalb empfindliche Reagentien auf letztere (Bereitung des Liliengrüns). Sie verhalten sich übrigens den vorhergehenden ähnlich.

Die *blaue Farbe* von *Crozophora tinctoria Juss.* (*Croton tinctorium L.*) bildet sich erst (aus der grünen?) unter Luftzutritt und Mitwirkung von Ammoniak, ähnlich dem Lackmusroth. — Dient zur Darstellung der *blauen Schminkläppchen* (*Bezetta coerulea*), *blauen Tournesol.* Man bereitet diese, indem Leinwandläppchen in den Saft von der zerquetschten und ausgepreßten Pflanze getaucht, getrocknet, dann den Dämpfen eines Gemisches von Kalk und Urin ausgesetzt werden, bis die anfangs grüne Farbe in Blau umgewandelt ist. — Dunkelblaue Lappen, die durch Säuren geröthet werden. — Können als Reagens wie Lackmus benutzt werden; dient auch zur Bereitung des blauen Zuckerpapiers.

Einen ähnlichen Farbstoff scheinen *Mercurialis annua* und *M. perennis* zu haben. Diese Pflanzen werden durch Liegen an der Luft *blau.*

Das *Violettblau der überreifen Kreuzbeeren* (von *Rhamnus catharticа*) unterscheidet sich von den eben angeführten blauen Farben, daß es sowohl durch *Alkalien* als *Alaun grün* gefärbt wird. (Daß indessen auch andere blaue Pflanzenfarben durch Alaun grün gefärbt werden s. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 173.) Es zeichnet sich auch durch seinen ekelhaft bittern Geschmack und die purgirende Wirkung aus. — Der diesen Farbstoff enthaltende Saft der Kreuzbeeren wird in Apotheken als *Kreuzbeersaft* (*Syrupus domesticus*) angewendet, und das *Saftgrün* (*Succus viridis*) daraus bereitet. Dieses erhält man, indem der frisch gepreßte Saft der Kreuzbeeren zur Syrupdicke verdampft und auf jedes Pfund rohen Saft ½ Drachme Alaun oder Pottasche zugesetzt wird, dann verdunstet man ihn in gelinder Wärme zur Trockne. — Wird als Malerfarbe benutzt.

4) *Grüner Farbstoff.*

Der grüne Farbstoff ist am verbreitetsten im Pflanzenreich. Alle Blätter und jungen Stengel, auch unreifen Früchte der phanerogamen Pflanzen sind in der Regel grün, selbst die Blätter und Stengel der meisten Laubmoose; nur die Gebilde der niedern Pflanzengeschlechter, Algen, Flechten und Schwämme, ermangeln meistens der grünen Farbe. Dieser grüne Farbstoff ist das:

Blattgrün, Chlorophyll, Phytochlorainon. Es ist der Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Aus den höchst abweichenden Angaben seiner Eigenschaften sieht man deutlich, daß sie alle nur durch Blattgrün gefärbte Gemenge untersucht haben. Das Genauere verdankt man einer ausführlichen Untersuchung von *Berzelius.* Er stellte es aus den intensiv grüngefärbten Blättern des Mehlbeerbaums (*Sorbus* seu *Crataegus Aria*) dar, indem er die frisch eingesammelten und zerquetschten Blätter mit Aether auszog. Dieser wird von dem Filtrat bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man alsdann mit wasserfreiem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und mit Salzsäure übergossen, die sich dadurch schön smaragdgrün färbt und eine dunkle Substanz ungelöst zurückläßt. Durch Wasser wird das Blattgrün aus der Säure gefällt, mit Wasser abgewaschen und dann ausgekocht, wobei sich eine geringe Menge einer gelben Substanz löst. Das so dargestellte Blattgrün ist in Alkohol und Aether schwerlöslich. Es wird in Kalilauge, die eine geringe Menge einer schwarzen Substanz hinterläßt, gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Nach dem Trocknen erscheint die Masse dunkelgrün, gepulvert grasgrün. Bis zu 200° erhitzt giebt sie nur eine Spur Feuchtigkeit ab, schmilzt aber nicht. Durch höhere Temperatur wird sie zersetzt. In Wasser ist das Chlorophyll vollkommen unlöslich, Alkohol ist das beste Lösungsmittel, wiewohl auch er nur wenig davon aufnimmt. Feucht wird es sogleich gelöst, nach dem Trocknen nur all-

mählig. Wasser fällt diese Lösung vollständig. Aether verhält sich ganz wie Alkohol. Schwefelsäure löst es mit smaragdgrüner Farbe und es wird daraus durch Wasser zum gröfsten Theil abgeschieden, während die saure Flüssigkeit eine Aquamarinfarbe annimmt. Aehnlich verhält sich Salzsäure, bei vorsichtigem Verdampfen kann alle Säure verjagt werden und unverändertes Blattgrün bleibt zurück. Durch Chlor wird es sehr leicht gebleicht, durch Salpetersäure ohne Gasentwickelung brandgelb gefärbt und aus der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst. Beim Verdampfen der Kalisolution setzt sich Chlorophyllkali ab, was sich leicht mit schön grüner Farbe in Wasser löst. Kalk- und Barytwasser geben mit Blattgrün hellgrüne Niederschläge, aus denen Alkohol und Aether nichts auszieht; auch mit Bleioxid verbindet es sich. Das Chlorophyllkali wird durch Alaunlösung grün gefällt. — Aus getrockneten Blättern erhielt *Berzelius* eine kleinere Menge einer zweiten Modification des Blattgrüns, die in ihrem Verhalten gegen Reagentien dem vorhergehenden sehr ähnlich ist; nur verschieden ist es durch seine gelblichgrüne Farbe und seine Unfällbarkeit aus der salzsauren Lösung durch Wasser. — Die bei der Darstellung des Chlorophylls in Salzsäure ungelöst bleibende Substanz ist eine dritte Modification. Sie ist schwerlöslicher als die vorhergehenden in Alkohol und Aether, bei der trocknen Destillation liefert sie nicht wie die beiden andern ein rothes Sublimat. — Das Chlorophyll wird durch Schwefelwasserstoff nicht entfärbt. Durch Zink, was man in seine mit Salzsäure angesäuerte Lösung wirft, wird es gelb und erhält an der Luft theilweise seine grüne Farbe wieder.

Als Anhang zu den Farbstoffen wird hier abgehandelt das:

Polychrom, Schillerstoff, Aesculin, Enallochrom. Dieser Stoff ist nach der Beobachtung verschiedener Chemiker in vielen Pflanzen enthalten. Zuerst wurde er wohl von *Löseke* in dem Aufgufs von *Griefsholz (Lignum nephriticum* von *Guilandina Moringa L.)* bemerkt. *Frischmann* fand ihn in der Rinde der *Rofskastanie*, der *gemeinen Esche; Nolde* im *Quassienholz.* Später beschäftigten sich *Remmler, Raab, Martius, Minor, Dahlström, Kalkbrunner* mit der Untersuchung dieses Stoffes. Die genauere Kenntnifs darüber verdankt man *Trommsdorff.* Man zieht am besten nach *Minor* die Rinde mit Wasser aus, fällt durch essigsaures Bleioxid; die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxid befreit und zur Syrupsconsistenz verdampft. Nach einigen Tagen kristallisirt das Polychrom, was man mit Wasser abwascht. *Trommsdorff* schreibt vor, die Rinde mit 8 Th. Alkohol auszuziehen, diesen bis auf $1\frac{1}{2}$ Th. abzudestilliren und den Rest der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Nach einigen Wochen erst hat sich das Polychrom abgesetzt, man wäscht es mit kaltem Wasser und löst es in einem Gemenge von Alkohol und Aether, was mehrmals wiederholt werden mufs. Das Polychrom im reinen Zustande ist farblos, kristallinisch, von bitterm Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten. Bei durchfallendem Lichte erscheint die Lösung farblos, bei reflectirtem aber blau, was noch sichtbar ist, wenn $1\frac{1}{2}$ Million Th. Wasser nur 1 Th. Polychrom enthalten. 1 Th. desselben wird von 24 Th. kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten pulverförmig ab. In wasserfreiem Aether ist es nur höchst wenig löslich. Säuren vernichten das Farbenspiel seiner wässerigen Lösung, Alkalien färben diese gelb und vermehren bedeutend das Schillern. Chlor färbt die Lösung roth und zerstört das Polychrom. In der Wärme schmilzt es zu einer dunkelbraunen, sich aufblähenden Masse. Es röthet Lackmus, giebt mit den Metalloxiden keine Niederschläge und mit den Alkalien keine kristallisirbaren Verbindungen. Nach *Trommsdorff d. J.* enthält es 52,452 Kohlenstoff, 4,876 Wasserstoff, 42,672 Sauerstoff, was dem Verhältnifs $C_8 H_9 O_5$ entspricht.

In Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommende, nicht näher bestimmte organische Verbindungen.

Extractiv- und *Bitterstoffe.*

In Pflanzentheilen und den Pflanzensäften findet sich eine äufserst zahlreiche Klasse von Verbindungen, deren allgemeine Eigenschaften zum Theil bekannt, deren chemische Eigenschaften aber kaum studirt sind; viele davon sind in den wässerigen und weingeistigen Abkochungen der Pflanzentheile enthalten und heifsen im Allgemeinen *Extractivstoffe*, oder *Bitterstoffe*, insofern sie einen bittern Geschmack besitzen. Der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Körper gestattet keine scharfe und genaue Ordnung derselben oder eine Zusammenstellung der ähnlichen in Gruppen, indem ihre Eigenschaften ausnehmend von einander abweichen. Viele davon sind in Wasser löslich, andere nur in Weingeist oder Aether, manche sind weder Säuren noch Basen, andere verbinden sich mit Alkalien und Metalloxiden, wie die Zuckerarten, ohne dafs sie sich den eigentlichen Säuren anreihen lassen. Viele davon sind den kristallisirbaren Harzen ähnlich, oder den kristallinischen fetten Substanzen. Den meisten unter ihnen gehören die medicinischen Wirkungen der Pflanzen an, worin sie enthalten sind. Ihre nähere Untersuchung ist eine der wichtigsten Aufgaben der organischen Chemie, sie mufs von der Zukunft erwartet werden. Eine Menge derselben wird bei genauerem Studium ihres Verhaltens und ihrer Eigenschaften sicher von eben so grofser Bedeutung für die Kenntnifs der organischen Materien überhaupt werden, wie das Salicin und Phloridzin.

Der wässerige oder weingeistige Auszug von Pflanzenstoffen, wenn er bei Zutritt der Luft abgedampft wird, färbt sich gewöhnlich durch Sauerstoffaufnahme dunkler. Die bis zur Consistenz von Honig eingedampften Auszüge oder Abkochungen sind braun oder schwarz und heifsen im Allgemeinen *Extracte*. Man unterscheidet *wässerige* oder *weingeistige* Extracte. Die letzteren enthalten in den meisten Fällen alle medicinisch wirksamen Bestandtheile des Pflanzentheils. Beim Wiederauflösen der meisten Extracte in Wasser oder Alkohol bleiben meistens braun- oder schwarzgefärbte Materien zurück, welche durch die Einwirkung der Luft auf den Auszug in Folge der Veränderung eines aufgelösten Stoffes entstanden sind. Man bezeichnet alle diese Zersetzungsprodukte, von denen kein einziger untersucht ist, mit oxidirtem Extractivstoff. Viele dieser unlöslichen Materien bestehen in wässerigen Extracten aus gefärbtem Albumin oder Pflanzenleim; andere sind stickstofffrei und entstehen in gerb- oder gallussäurehaltigen Auszügen in Folge der Einwirkung der Luft. Ein Pflanzenextract stellt ein Gemenge der verschiedenartigsten Stoffe dar; Gummi, Schleim, häufig Zucker und viele Salze sind selten fehlende Bestandtheile der wässerigen Extracte; Zucker, harzähnliche und fette Materien finden sich hauptsächlich in weingeistigen Extracten.

Unter dem Namen *Bitterstoff* (*Principium amarum*) verstand man früher einen hypothetisch angenommenen eigenthümlichen Stoff, welchem organische Verbindungen ihren bittern Geschmack verdanken sollten. Man erkannte aber bald, dafs den verschiedenartigsten Produkten dieser bittere Geschmack zukomme. So schmecken manche Säuren, brenzliche und ätherische Oele, Harze, Farbstoffe bitter, ferner die meisten der später abzuhandelnden stickstoffhaltigen organischen Salzbasen. Man beschränkte diese Benennung später auf solche natürlich vorkommende organische Verbindungen, welche den allgemeinen Charakter des sogenannten Extractivstoffs besitzen, benannte diese bittern Substanzen im Allgemeinen mit dem Namen *bitteren Extractivstoff* (*Principium extractivum amarum*) und theilte ihn ein in *milde bittern*, *scharfen bittern*, und *narkotisch bittern Extractivstoff*.

In dem Folgenden werden die reinen indifferenten stickstofffreien organischen Verbindungen, die man bis jetzt im reinen Zustande kennt, näher beschrieben und denselben die noch weniger untersuchten schicklich angereiht.

Gentianin, Enzianbitter. — Von *Henry* und *Caventou* gleichzeitig 1822 entdeckt. In dem rothen Enzian (*Gentiana lutea*) und wahrscheinlich allen bitteren Enzianarten enthalten. — Man erhält das Gentianin durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Aether. Dieser wird zum grofsen Theil abdestillirt, den Rest läfst man freiwillig verdunsten. Die zurückbleibende Masse wird mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange macerirt, als dieser sich dadurch färbt. Beim Verdampfen kristallisirt Gentianin, welches nochmals in schwächerem Spiritus gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft wird; der Rückstand wird mit etwas gebrannter Magnesia und Wasser gekocht, letzteres verdampft und die Masse mit Aether ausgezogen, woraus nun vollkommen reines Gentianin kristallisirt.

Eigenschaften: Es kristallisirt in goldgelben Nadeln von sehr bitterem Geschmack, aber keinem Geruch; es läfst sich sublimiren, ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser und leichtlöslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction; von alkalischen Flüssigkeiten wird es mit dunkelgelber Farbe etwas leichter als von Wasser gelöst. Das reine Gentianin schmeckt nicht bitter, fällt Eisenoxid- und Kupferoxidsalze, treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet damit kristallisirbare, goldgelbe Verbindungen. (*H. Trommsdorff.*) Von Bleiessig wird seine wässerige Lösung gefällt, nicht aber von Bleizucker oder Quecksilberchlorid. — Wird bis jetzt kaum als Arzneimittel gebraucht.

Menyanthin. — Durch Fällen des weingeistigen Auszugs des Extracts von *Menyanthes trifoliata* mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen u. s. w. erhielt *Brandes* eine fast weifse, durchsichtige, pulverisirbare, bittere Masse. — Bildet ein gelbbraunes, nicht pulverisirbares bitteres Extract. (*Trommsdorff.*)

Centaurin, Tausendguldenkraut-Bitter; aus *Erythraea Centaurium.* — Nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

Absinthiin, Wermuthbitter (von *Artemisia Absinthium*). — Durch Behandeln des wässerigen Extracts der getrockneten, blühenden Spitzen des Wermuths mit Alkohol, Verdampfen und Anrühren mit Wasser, wodurch ein Theil Wermuthbitter rein abgeschieden, ein anderer aber nebst Zucker u. s. w. aufgelöst wird, zu erhalten. Das gelöste Wermuthbitter gewinnt man durch Verdampfen, Lösen in Alkohol, Fällung des Zuckers u. s. w. mit Aether, und wiederholtes Abscheiden aus der alkoholischen Auflösung mit Wasser. Ganz rein wird es durch Fällung der alkoholischen Auflösung mit Bleizucker, Vermischen mit Wasser, Verdampfen des Alkohols im Wasserbade, Zersetzen des klaren Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und Verdampfen der heifs filtrirten Flüssigkeit erhalten. — Farblose, theilweise kristallinische, äufserst bittere, leicht in Alkohol, auch in Aether und Alkalien lösliche Masse. Aus der letzteren Auflösung wird sie durch kohlensaures Alkali, aus der Auflösung in Essigsäure durch Wasser gefällt. Sie färbt sich mit Schwefelsäure zuerst dunkelgelb, dann purpurroth, und läfst sich durch doppelte Zersetzung mit Metalloxiden verbinden. (*Mein.*)

Tanacetin, Rheinfarrnbitter (aus *Tanacetum vulgare*). — Auf ähnliche Weise zu erhalten. — Feste, gelbe, geruchlose, sehr bittere, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Die Lösung wird durch Eisenoxidsalze braun, durch essigsaures Bleioxid hellgelb, durch Quecksilberoxidulsalze weifslich gefällt. (*Frommherz.*)

Der hierher gehörige bittere Stoff der *Centaurea benedicta* verhält sich ähnlich; wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. (*Morin.*)

Santonin, Wurmsaamenbitter. — Es wurde gleichzeitig von *Kahler* und *Alms* entdeckt, näher von *Trommsdorff d. J.* untersucht.

Es findet sich in den Blumenspitzen mehrerer Artemisia-Arten, in dem Wurmsaamen (*Semen Cynae*), einem Gemenge von Blüthen, Blüthenknospen und unreifem Saamen derselben Pflanzen. — Man erhält das Santonin durch Ausziehen in der Digestionswärme einer Mischung von 4 Th. Wurmsaamen und 1½ Th. trocknen Kalkhydrats mit 20 Th. Weingeist von 0,90 spec. Gew.; dieser wird bis auf 12 Th. abdestillirt, filtrirt; die Lösung enthält Santonin und eine harzige braune Substanz in Verbindung mit Kalk. Man übersättigt mit Essigsäure und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich Santonin mit etwas Harz gemengt ab; beim Verdampfen erhält man noch mehr unreines Santonin; es wird mit wenig Alkohol gewaschen, um das Harz zu entfernen, dann in 8—10 Th. 80procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle digerirt und kochend filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt das Santonin in weifsen, plattgedrückten, sechsseitigen Säulen oder federartigen Kristallgruppen, die vor dem Lichte geschützt werden müssen.

Es ist geschmack- und geruchlos, die weingeistige Lösung schmeckt rein bitter; sein spec. Gew. ist = 1,247; es schmilzt bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit; läfst sich unzersetzt sublimiren; bedarf 5000 Th. kalten und 250 Th. kochenden Wassers, 43 Th. kalten und nur 2,7 Th. kochenden absoluten Alkohols zu seiner Lösung; es löst sich in 75 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung und es kann daraus durch Wasser unverändert abgeschieden werden; bei längerem Stehen färbt sich die Lösung roth und zuletzt scheidet sich eine harzige braunrothe Materie ab; dieselbe Veränderung bewirkt verdünnte Schwefelsäure beim Kochen. Auch in rauchender Salpetersäure ist es löslich und durch Wasser unverändert abscheidbar; lange mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird es zerlegt, indem Kleesäure gebildet wird. Chlor wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Schmelzen in Chlorgas bildet sich eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz. Iod bewirkt eine ähnliche Veränderung. In der Kälte äufsert Kalilauge keine Wirkung; wird es aber lange damit gekocht, so löst es sich darin; bei einer gewissen Concentration trübt sich die Flüssigkeit, es scheiden sich gelbe ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten eine weifse, unkristallinische, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse darstellen. Wird diese Lösung in Wasser mit Säure gesättigt, so fällt unverändertes Santonin heraus. Mit kohlensaurer Kalilösung zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, erhält man neutrales Santoninkali, was in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und beim Erhitzen roth wird, etwas alkalisch, salzig, bitterlich schmeckt und rothes Lackmus bläut. Wird die wässerige Lösung gekocht, so zersetzt sich die Verbindung und es scheidet sich Santonin kristallinisch ab. Die Natronverbindung ist kristallinisch und besteht aus stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln. Mit Ammoniak scheint es keine bestimmte Verbindung zu bilden. Santoninkalk bereitet man durch Kochen von Santonin und Aetzkalk mit wässerigem Weingeist bis zum Verschwinden der anfangs entstehenden Färbung, Verdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Hineinleiten von Kohlensäure und Verdampfen der klaren Flüssigkeit zur Kristallisation, wo Santoninkalk in seidenglänzenden Nadeln anschiefst. Ganz ähnlich verhält sich Santoninbaryt. Eine concentrirte Lösung von Santoninkali wird durch schwefelsaures Zinkoxid in weifsen, in Wasser löslichen Flocken

gefällt; essigsaures Bleioxid wird weifs gefällt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und in weifsen Nadeln kristallisirend. Eisenoxidulsalze werden weifs, Eisenoxidsalze isabellgelb niedergeschlagen. Quecksilberoxidsalze werden nicht gefällt, die Oxidulsalze und Silberoxidsalze bilden weifse Niederschläge mit Santoninkali. Alle diese Verbindungen werden durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt; wenn die Basis unlöslich ist, so scheidet sie sich ab und beim Erkalten kristallisirt reines Santonin.

Wie erwähnt wird das Santonin durch den Einflufs des Lichtes gelb, sowohl in kristallisirtem Zustande, wie in seinen Lösungen. Es zerspringen dabei die Kristalle mit Heftigkeit. Durch Lösen in Alkalien und Fällung mit Säuren wird es wieder weifs und unverändert erhalten. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff, 19,16 Sauerstoff. Diesem entspricht die Formel $C_5 H_6 O$; aber seine Sättigungscapacität ist so gering, dafs sein Atomgewicht durch 12mal so grofse Atomzahlen ausgedrückt werden mufs. (*Ettling.*)

Populin, von *Braconnot* in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* gefunden. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Salicins aus Pappel-Rinde oder -Blättern enthalten. Man versetzt diese mit kohlensaurem Kali; es fällt ein weifses Pulver heraus, welches man in heifsem Wasser löst, beim Erkalten kristallisirt Populin heraus. — Weifse zarte Nadeln, von reizend süfsem, dem Süfsholz ähnlichen Geschmack, in 70 Th. kochendem, in 1000 Th. kaltem Wasser, in Alkohol leicht löslich. Aus der Auflösung in Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; von Schwefelsäure wird es roth gefärbt (*Braconnot*). Die Kristalle enthalten 5,43 pCt. Wasser (*de Koninck*).

Eichenrindebitter. — Die Rinde von *Quercus Robur* enthält nach *Gerber* eine dem Salicin ähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche, bittere, kristallinische Materie. Die Lösung wird durch Blei-, Silber-, Zinn- und Quecksilberoxidulsalze gefällt.

Liriodendrin, Tulpenbaumbitter. Von *Emmet* aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*) dargestellt. Man erschöpft die Rinde mit Alkohol und verdampft bis auf $\frac{1}{5}$, wo sich unreines Liriodendrin abscheidet; bei fernerem Verdampfen und Zusatz von etwas Ammoniak erhält man den Rest. Die unreine Substanz wird, zur Entfernung von Harz und Farbstoff, mit verdünnter Kalilauge gewaschen, der Rückstand bei 30° in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel warmem Wasser versetzt, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weifsliche milchige verwandelt hat; beim Erkalten kristallisirt das Liriodendrin heraus. Es bildet farblosdurchsichtige, der Boraxsäure ähnliche Schuppen oder sternförmig gruppirte Nadeln von balsamisch bitterem Geschmack. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 83° C., sublimirt theilweise unverändert und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. Von wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, von concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, welche letztere es in ein braunes, geschmackloses Harz verwandelt. Von Iod wird es gelb gefärbt.

Picrolichenin, Flechtenbitter. — Von *Alms* 1831 aus der *Variolaria amara Ach.* dargestellt. — Die gepulverte Flechte wird mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist bis zur schwachen Syrupconsistenz des Rückstandes abdestillirt, wo nach einiger Zeit das Picrolichenin herauskristallisirt, welches man durch Waschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali und Umkristallisiren aus Weingeist reinigt. — Bildet farblosdurchsichtige, an der Luft unveränderliche, stumpfe vierseitige Doppelpyramiden mit

rhombischer Basis, ist geruchlos, schmeckt äufserst bitter, von 1,176 spec. Gew. Es schmilzt etwas über 100° und erstarrt wieder beim Erkalten; löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heifsem, beim Erkalten der Auflösung kristallisirt nichts heraus. Leichtlöslich in Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen auch in fetten Oelen. Die weingeistige Auflösung reagirt sauer und wird durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt; ebenso verhält sich die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure. Von Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure wird es nicht zersetzt. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali nimmt nur wenig davon auf; wässeriges Chlor färbt es gelb, ohne es zu lösen. Uebergiefst man Picrolichenin mit Ammoniak in einem verschliefsbaren Gefäfs, so wird es harzartig klebrig, löst sich dann zu einer anfangs farblosen, bald röthlich- dann safrangelben Flüssigkeit auf, die sich bald trübt und nach einiger Zeit gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte platte Nadeln absetzt, die an trockener Luft verwittern. Die Flüssigkeit behält hierbei ihre gelbe Farbe. Die Kristalle sind geschmacklos, lösen sich leicht in Alkohol und ätzenden Alkalien, die Auflösungen schmecken nicht bitter. Beim Erhitzen entwickeln die Kristalle Ammoniak, schmelzen bei 40° zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse, die sich gegen Lösungsmittel wie die Kristalle verhält. Bei der freiwilligen Verdunstung der ammoniakalischen Auflösung des Picrolichenins an der Luft bildet sich der rothe Körper ebenfalls, was auf eine Verwandtschaft mit Orcin und Erythrin hindeutet. Kalilauge löst das Picrolichenin mit anfangs weinrother, später brauuroth werdender Farbe. Säuren fällen daraus eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz. In höherer Temperatur liefert das Picrolichenin ammoniakfreie Produkte und verkohlt, an der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender, aufsen violetter Flamme. Die Zusammensetzung ist nicht ausgemittelt. — Soll, nach *Alms*, fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

Cetrarin, isländisches Flechten- oder *Moos-Bitter.* — Aus der *Cetraria islandica Ach.* (*Lichen islandicus*) und *Sticta pulmonacea* (*Weppen*) von *Berzelius* zuerst dargestellt, später von *Rigatelli* und *Herberger* untersucht. — Das Moos wird kochend mit absolutem Alkohol erschöpft; beim Abdestilliren des letzteren setzt sich Cetrarin in Körnern ab, ebenso beim freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser, Aether oder Alkohol von 0,83 spec. Gew., und Umkristallisiren aus absolutem Alkohol ist es rein. (*Herberger.*) Oder man zieht das Moos zuerst mit 6 Th. kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gew., dann den gepreſsten Rückstand mit 2 Th. kaltem Wasser aus und versetzt die gemischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich das Cetrarin absetzt, welches durch Umkristallisiren aus Weingeist, dem man nach der Auflösung Schwefelsäure und kochendes Wasser zusetzt, gereinigt wird. 1 Pfund Moos giebt 2½ Drachme Cetrarin. (*Rigatelli.*) Die verdünnte Kalilauge, womit man isländisches Moos zur Entfernung der Bitterkeit behandelt hat, enthält Cetrarin, welches daraus durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten werden kann.

Das Cetrarin bildet ein feines weifses, aus nichtkristallinischen Körnern bestehendes, abfärbendes Pulver; geruchlos, schmeckt unangenehm, anhaltend bitter; wenig löslich in

Wasser, leichter in wasserfreiem Alkohol und Aether (100 Th. kochender Alkohol lösen 1,7 Th. und Aether fast 1 Th. auf), etwas löslich in Terpentinöl, unlöslich in fetten Oelen. Die Auflösungen verändern Pflanzenfarben nicht, schäumen beim Schütteln, die wässerige Lösung färbt sich durch Kochen braun; Säuren, namentlich Mineralsäuren, schlagen das Cetrarin aus seiner Auflösung in Wasser oder Alkohol gallertartig nieder. Es schmilzt nicht, zersetzt sich bei 200° vollständig, unter Rücklassung von Kohle und ohne Bildung von ammoniakhaltigen Produkten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst, Wasser bringt darin einen in Säuren unlöslichen, in Alkalien löslichen braunen Niederschlag hervor. Salpetersäure zersetzt das Cetrarin unter Bildung von Kleesäure und eines gelben Harzes. Concentrirte kalte oder verdünnte kochende Salzsäure färben es dunkelblau. Die sich hierbei auflösende geringe Menge von Cetrarin fällt beim Kochen als dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver nieder, das durch längeres Kochen mit Wasser braun wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser blaue Körper mit blutrother Farbe gelöst und durch Wasser anfangs blau, später braun daraus gefällt. Farblose Salpetersäure verhält sich ähnlich, nach längerer Einwirkung entsteht Kleesäure und eine harzartige Materie. Aus der Auflösung des blauen Körpers in Zinnsalz wird durch Alkalien ein blauer Lack gefällt.

In salzsaurem Gas schmilzt das Cetrarin, beim Erwärmen, unter Aufblähen und Schwarzwerden, während sich eine orangerothe ölartige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden.

Die Auflösungen des Cetrarins in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färben sich im concentrirten Zustande zuerst gelb, dann braun; Säuren schlagen daraus braune Flocken nieder. Uebersättigt man eine Auflösung von Cetrarin in verdünnter Kalilauge schwach mit Essigsäure, so fallen gallertartige Flocken nieder, welche Kali enthalten, beim Trocknen sich bräunen und sich nur wenig in Alkohol und Wasser lösen. Durch Metallsalze werden aus der alkoholischen Lösung Verbindungen des Cetrarins mit Metalloxid mit eigenthümlichen Farben niedergeschlagen. Die Silberoxidverbindung enthält 10,35—10,47 pCt. Silberoxid. (*Herberger.*) — Das Cetrarin soll in Italien gegen Fieber angewendet werden.

Ilicin, Stechpalmenbitter. — Durch Fällung der Abkochung der Blätter von *Ilex aquifolium* mit Bleiessig, Verdampfen des Filtrats und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Kristalle, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die Lösung wird durch Metalloxidsalze nicht gefällt. (*Delechamps.*) Wurde als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen.

Lilac- oder *Syringa-Bitter.* — Die unreifen Kapseln und dünnen Zweige des spanischen Flieders enthalten einen in heifsem Wasser leicht löslichen, durch Eisenvitriol und Bleiessig fällbaren Bitterstoff. (*Braconnot, Petroz* und *Robinet.*) — Wurde als Fiebermittel empfohlen.

Scordiumbitter. — Der Lachenknoblauch (*Teucrium Scordium*) liefert bei ähnlicher Behandlung wie der Bitterklee, zur Gewinnung des Menyanthins, eine gelbe, durchsichtige, als Pulver weifse Masse, von aromatischem stark bitteren Geschmack. Leicht schmelzbar in der Wärme, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Weingeist, weniger in Aether, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure und in Alkalien. Wird von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt. (*Winkler.*)

Daphnin, Seidelbastbitter. — Von *Vauquelin* entdeckt, von *C. G. Gmelin* und *Bär* genauer untersucht. Findet sich, neben scharfem Harz, in der Rinde mehrerer Seidelbastarten (*Daphne Mezereum, D. alpina* u. a.)

und wird daraus durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Extracts mit Wasser, Fällen mit Bleiessig u. s. w., wie Menyanthin erhalten. — Bildet farblosdurchsichtige, büschelförmig vereinigte Kristalle, von mäfsig bitterem, etwas herbem Geschmack; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien färben es gelb; Metalloxidsalze fällen die wässerige Lösung nicht; von Salpetersäure wird es in Kleesäure zersetzt.

Hesperidin, Pomeranzenbitter. — Von *Lebreton* 1828 entdeckt. Findet sich im weifsen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen, auch im Fruchtknoten der Blüthe. Der schwammige Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen wird von der äufseren Haut und dem inneren Mark befreit, mit warmem Wasser ausgezogen, der erhitzte und filtrirte Auszug mit Kalkwasser gesättigt, zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand hierauf mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft. Man behandelt dann den Rückstand mit dem 20fachen Gewicht destillirtem Wasser oder Essig kalt und überläfst das Gemische 8 Tage der Ruhe, wo Hesperidin niederfällt, das durch Umkristallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Es bildet weifse seidenglänzende, büschelförmig oder in Warzen vereinigte Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, die beim Reiben elektrisch wird; in stärkerer Hitze wird es zerstört, liefert hierbei kein Ammoniak, und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure färbt es gelb, ebenso Schwefelsäure, dann roth, Salzsäure grüngelb; es ist unlöslich in kaltem, löslich in 60 Th. heifsem Wasser, leichtlöslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Die Auflösung in Essigsäure wird durch Wasser nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxid fällt die Lösung rothbraun. In Alkalien ist es leichtlöslich. Es ist nicht weiter untersucht. — (Ueber eine etwas abweichende, kristallinische Substanz in den grünen bittern Pomeranzen vergl. *Widnmann* in *Buchner's* Repert. Bd. XXXII. S. 207. und Mag. f. Pharm. Bd. XXX. S. 303.)

Lapathin. Mit diesem Namen bezeichnet *Herberger* eine Materie, die er bei der Analyse der Grindwurzel (*Rumex obtusifolius*) erhielt. Sie ist hart, firnifsartig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und flüchtigen Oelen löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien braun und wird durch Säuren nicht wieder gelb. Ist nicht weiter untersucht.

Cornin. — In der als Fiebermittel empfohlenen Wurzelrinde von *Cornus florida* glaubte *Carpenter* eine Pflanzenbase aufgefunden zu haben. *Geiger* fand später, dafs sie neben einem kristallisirbaren Harze einen Bitterstoff enthalte, von sauren Eigenschaften, in Wasser und Alkohol löslich, mit Bleiessig und salpetersaurem Silberoxid Niederschläge bildend.

Wallnufsbitter. Aus den grünen Schalen der Wallnüsse (von *Juglans regia*) durch Auspressen zu erhalten. — Der frische Saft der Wallnufsschalen ist fast wasserhell, schmeckt scharf und bitter, wird an der Luft schnell braun, verliert seinen scharfen Geschmack. Bei längerer Einwirkung der Luft bilden sich bald dunkelbraune, geschmacklose, in Wasser und Weingeist unlösliche Flocken, und in dem Maafse, als sich diese bilden, verliert der Saft seine Bitterkeit. Der frische Saft grünt Eisenoxidsalze (der braungewordene fällt, in Kalilauge gelöst, Eisenvitriol unter Entfärbung der Flüssigkeit; *Buchner*), fällt Silbersolution, der Niederschlag wird schnell schwarz und enthält reducirtes Silber. — Das Extract der Wallnüsse ist unreines Wallnufsbitter und wird als Arzneimittel gebraucht. — Der Saft dient auch zum Schwarzfärben der Haare.

Elaterin, Eselskürbisbitter. — Von *Morrier* aus der Eselsgurke (*Momordica Elaterium*) dargestellt. Der eingedickte Saft der Früchte wird zuerst mit Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. erschöpft und der Auszug zur Syrupdicke verdampft, wo Elaterin herauskristallisirt. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Aetzkali fällt noch mehr nieder; man wäscht alles mit Aether. Oder man giefst die sehr

concentrirte geistige Lösung in Wasser, wo Elaterin herausfällt. — Zarte weifse, seidenglänzende Kriställchen, die unter dem Mikroskope als gestreifte rhombische Säulen erscheinen, von äufserst bitterem, etwas styptischem Geschmack. Wirkt in der geringsten Dose, zu $^1/_{12}$—$^1/_{16}$ Gran, heftig brechenerregend und purgirend. Es ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol, in Aether und fetten Oelen. Schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in etwas höherer Temperatur in weifsen, stechend riechenden Nebeln. Es ist ungewifs ob das Elaterin Stickstoff enthält. Starke Säuren zerstören es, concentrirte Salpetersäure bildet damit eine gelbe, gummiartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler blutrother Farbe auf. — Verdient näher untersucht zu werden.

Colocynthin, Coloquinthenbitter. — In den Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthalten. — Das von den Kernen befreite zerschnittene Mark wird mit *kaltem* Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich Colocynthin in ölartigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab. (*Vauquelin.*) Oder man zieht das wässerige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt. (*Braconnot.*) — Braun- oder blafsgelbe, durchscheinende spröde Masse, von muschligem Bruch; schmeckt äufserst bitter, wirkt drastisch, purgirend. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässerige Lösung; Säuren und zerfliefsliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird durch mehrere Metalloxidsalze, aber nicht durch Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser gefällt.

Bryonin. — In der Wurzel von *Bryonia alba* und *dioica*. Der aufgekochte und filtrirte Saft der Wurzel wird mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat mit Alkohol ausgezogen. (*Brandes.*) Oder der durch Absetzenlassen von der Stärke befreite Saft wird nach dem Aufkochen filtrirt, verdampft, der Rückstand mit Alkohol digerirt, die Auflösung wieder verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Bryonin aufnimmt, das man durch Verdampfen daraus gewinnt. (*Dulong.*) — Röthlich braune, im reinsten Zustande gelblich weifse Masse, schmeckt anfangs süfslich, dann etwas stechend, äufserst bitter; löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; wird von Chlor nicht zersetzt, von Schwefelsäure mit blauer, hernach grüner Farbe gelöst; entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Von Alkalien wird es nicht verändert, die wässerige Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxid weifs, durch Chlorgold gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxidul und Bleiessig weifs, durch Gallustinctur grauweifs gefällt. — Wirkt drastisch purgirend, giftig.

Mudarin nennt *Duncan* den stark brechenerregenden Stoff der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii*. Man erhält es beim Verdampfen der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts der Wurzelrinde als braune, durchsichtige, extractähnliche Masse. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen unlöslich. Die wässerige Auflösung wird bei 35° gallertartig, bei höherer Temperatur coagulirt sie, indem sich eine pechartige Masse abscheidet, die sich beim Erkalten erst nach einigen Tagen wieder löst.

Scillitin, Meerzwiebelbitter. — Aus dem eingedickten Saft der Meerzwiebeln (von *Scilla maritima*) durch Behandeln mit Weingeist, Abdampfen, Wiederlösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizucker, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen zu erhalten. Farblose, zerreibliche Masse, von ekelhaft bitterem, dann süfslichem Geschmack. Wird an der Luft feucht, leichtlöslich in Wasser (nach *Tilloy* schwerlöslich), löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; wird durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt. Wirkt brechenerregend, purgirend, im reinsten Zustande giftig (*Tilloy*).

Narcitin. In allen Theilen der Wiesennarcisse (*Narcissus Pseudo-*

Narcissus), sowie in anderen Narcissen enthalten. — Weifs, durchscheinend, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfliefslich, löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Die getrocknete Zwiebel soll 37 pCt., die Blüthen 25 pCt. enthalten. Wirkt brechenerregend. (*Jourdain.*)

Cytisin. — Bei ähnlicher Behandlung des weingeistigen Extracts der Früchte des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) erhält man eine gelbgrüne, bittere Masse, deren Auflösung durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxid gefällt wird. Bewirkt Schwindel und Erbrechen. (*Chevallier* und *Lassaigne.*) — Ist nach *Peschier* nichts anderes als die folgende Substanz.

Cathartin, Sennesblätterbitter. In den Sennesblättern (von *Cassia lanceolata* und *Senna* u. s. w.) nach *Lassaigne* und *Feneulle*, sowie in *Cytisus alpinus, Anagyris foetida* und *Coronilla varia* nach *Peschier* und *Jaquemin* enthalten. — Wird ähnlich wie Scillitin dargestellt. — Gelbbraune, nicht kristallisirbare, durchsichtige Masse, von bitterem, ekelhaftem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Alkalien gebräunt, von Bleiessig und Gallustinctur hellgelb gefällt; liefert beim Erhitzen stickstofffreie Produkte.

Dem Cathartin ähnlich ist nach *Gerber* die bittere, brechen- und purgirenerregende Substanz der Rinde von *Rhamnus frangula.*

Antiarin. — Formel $C_{14}H_{20}O_5$. (*Mulder.*) — Macht das wirksame Princip des *Upas Antiar* aus, worunter man das Gummiharz von *Antiaris toxicaria*, einem auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume, versteht. Das *Upas Antiar* enthält, nach *Mulder's* Analyse, in 100 Theilen: Pflanzeneiweifs 16,14, Gummi 12,34, Harz 20,93, Myricin 7,02, Antiarin 3,56, Zucker 6,31 und Extractivstoff 33,70. — Man erhält das Antiarin daraus durch Ausziehen mit Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser und Verdampfen bis zum Syrup, wo es in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen anschiefst, die durch einmaliges Umkristallisiren rein werden. — Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22,5° in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren; concentrirte Schwefelsäure färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf, ebenso Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch; bei 220,6° schmilzt es zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, nach dem Erkalten bleibt eine glasartige Masse. Bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht und stöfst saure Dämpfe aus. Das kristallisirte Antiarin enthält 13,44 pCt. Wasser, was auf 1 At. Antiarin 2 At. Wasser beträgt. Das Antiarin bringt in allen Fällen, schon auf die Wunde eines Thiers gebracht, den Tod hervor, welchem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen vorangehen. Die tödtliche Wirkung wird durch Beimischung von löslichen Substanzen, Zucker u. s. w., beschleunigt.

Zanthopicrin. — Von *Chevallier* und *Pelletan* in der Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* (*Z. caribaeum Lam.*) entdeckt. — Man erhält es, indem die Rinde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt wird. Das in beiden Flüssigkeiten Unlösliche wird in Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdampfen schiefst das Zanthopicrin in Kristallen an. — Grünlichgelbe, seidenglänzende, verworrene Nadeln, die äufserst bitter und zusammenziehend schmecken, die Absonderung des Speichels vermehren, geruchlos und luftbeständig sind. Reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt beim Erhitzen theilweise, leichtlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether; wird durch Chlor erst nach längerer Einwirkung zersetzt, leichter durch unterchlorigsaures Natron. Schwefelsäure färbt es braun, die Farbe verschwindet aber wieder beim Neutralisiren der Säure; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt; Salpetersäure färbt es röthlich, Salzsäure verändert es nicht. Die Auflösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt, oder wenigstens nur in-

sofern als sich Zanthopicrin flockig abscheidet, wenn die Auflösungen concentrirt sind; nur Goldchlorid bewirkt einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen Niederschlag; aus der weingeistigen Auflösung wird durch Zinnauflösung Goldpurpur gefällt. — Bis jetzt wurden noch keine Versuche über die medicinische Wirkung des Zanthopicrins angestellt, aber auf den Antillen benutzt man die Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* als Arzneimittel.

Picrotoxin.

Synonyme: Kokkelkernbitter, Kokkulin, Menispermin.

Boullay entdeckte dasselbe 1812; später glaubte er, es sey eine organische Base, was von *Casaseca* widerlegt wurde. Es findet sich in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*).

§. 202. *Darstellung.* Man zieht die entschälten Kokkelskörner mit Weingeist aus und destillirt den Weingeist vom Auszug in gelinder Wärme ab; das Picrotoxin findet sich unter einer Schichte fettem Oel kristallisirt. Das Oel entfernt man, preſst das Picrotoxin noch zwischen Fliefspapier, um es von Oel zu befreien, löst es in Weingeist, filtrirt durch Thierkohle und verdampft in gelinder Wärme. *(Merck.)* — *Wittstock* preſst die entschälten Kokkelskörner vorher aus, zieht den Rückstand 3mal mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. aus, destillirt den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser, nimmt das Oel ab, filtrirt und kristallisirt das Picrotoxin durch gelindes Verdampfen der Flüssigkeit. *Pelletier* und *Couerbe* behandeln den Rückstand des weingeistigen Auszugs der Kerne mit kochendem Wasser und versetzen die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Säure; beim Erkalten kristallisirt das Picrotoxin heraus. — *Boullay* kocht die entschälten Kokkelskörner mit Wasser aus, verdampft den Auszug zur Honigdicke, versetzt ihn mit Magnesia oder Baryt (vortheilhafter wohl Kalk), verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und verdampft; oder er zieht das wässerige Extract mit Weingeist heifs aus, läfst den Auszug einige Tage ablagern, wo sich fettes Oel abscheidet, verdampft, behandelt den Rückstand mit Magnesia u. s. w. wie vorher. Zur Reinigung wird das Picrotoxin noch mit Thierkohle behandelt; auch kann das Extract vorher durch Bleiessig und Schwefelwasserstoff entfärbt und die stark verdampfte weingeistige Lösung mit kohlensaurem Kali zerlegt werden, wo nach einiger Zeit das Picrotoxin kristallisirt. — Nach *Meifsner* erhält man schon durch blofses Verdampfen der Abkochung von Kokkelskörnern Kristalle von Picrotoxin.

§. 203. *Eigenschaften.* Weifse, durchsichtige, vierseitige Säulchen oder sternförmig gruppirte Nadeln; luftbeständig, geruchlos, schmeckt unerträglich bitter; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, wird in höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. Löst sich in 150 Th. kaltem, in 25 Th. kochendem Wasser und in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,800 spec. Gew.; es ist auch in Aether löslich, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen. In Säuren, namentlich in Essigsäure, löst es sich leichter als in Wasser, ohne damit salzartige Verbindungen einzugehen; auch in Alkalien ist es leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Picrotoxin eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Auflösung; mit Salpetersäure entsteht Kleesäure. Mit Bleioxid geht das Picrotoxin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein.

Die vorhandenen, von *Pelletier* und *Couerbe*, *Oppermann* und zuletzt von *Regnault* angestellten Analysen des Picrotoxins weichen etwas von einander ab, so dafs über seine Zusammensetzung noch Zweifel herrschen. Es sind folgende:

	Pell. u. *Couerbe.*	*Oppermann.*	*Regnault.*
Kohlenstoff	60,91	61,43 — 61,53	60,21 — 60,47
Wasserstoff	6,00	6,11 — 6,22	5,83 — 5,70
Sauerstoff	33,09	32,46 — 32,25	33,96 — 33,83

Pelletier und *Caventou* berechneten hieraus die Formel $C_{12} H_{14} O_5$, *Oppermann* $C_{10} H_{12} O_4$.

Das Picrotoxin ist, als wirksames Princip der Kokkelskörner, giftig; es bewirkt, innerlich genommen, Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod.

Unterpicrotoxinsäure. — Bei Behandlung des weingeistigen Extracts der Schalen der Kokkelskörner mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether, erhielten *Pelletier* und *Couerbe* eine dunkelbraune Masse als Rückstand, welche sie mit obigem, unpassenden Namen bezeichnen. Sie ist löslich in Alkohol und Alkalien, wird aus der Auflösung in den letzteren durch Säuren gefällt. Die damit angestellte Analyse hat keinen Werth.

Columbin (Columbium).

Von *Wittstock* 1830 entdeckt. — Findet sich in der *Columbowurzel* von *Menispermum palmatum.*

§. 204. *Darstellung.* Die Columbowurzel wird mit dem 2—3fachen Gewicht Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen und der Alkohol von dem Auszug bis auf ⅓ abdestillirt, wo nach einigen Tagen unreines Columbin anschiefst, welches mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt wird. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt reines Columbin. — Oder man zieht die Wurzel mit Aether aus und überläfst den Auszug der freiwilligen Verdunstung.

§. 205. *Eigenschaften.* Kristallisirt in farblosdurchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, oder in zarten weifsen Nadeln, schmeckt sehr bitter, geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt in gelinder Hitze und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. In kaltem Wasser, Weingeist und Aether ist es wenig löslich, kochender Weingeist von 0,835 löst ¼₀ — ⅓₀ seines Gewichts, in ätherischen Oelen ist es etwas löslich, leichter in Kalilauge, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Salpetersäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt die Auflösung theilweise; Salzsäure wirkt nur unbedeutend auf Columbin; concentrirte Schwefelsäure löst es erst mit orangegelber, dann dunkelrother Farbe auf, Wasser fällt die Lösung rostfarben. In Essigsäure ist es sehr leicht löslich, die Auflösung schmeckt unerträglich bitter, beim Verdampfen kristallisirt das Columbin aus der sauren Auflösung in regelmäfsigen Prismen. Die Auflösungen des Columbins werden von keinem Metallsalze, auch nicht von Gallustinctur gefällt.

Nach einer Analyse von *J. L.* enthält das Columbin 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff.

Anwendung. Bis jetzt benutzt man das Columbin nicht als Heilmittel; es macht aber den wirksamen Bestandtheil der officinellen Columbowurzel aus.

Quassiin. Von *Winkler* dargestellt und von *Wiggers* näher untersucht. Macht den bittern Bestandtheil des Holzes von *Quassia amara* und *excelsa* aus. — Die filtrirte Abkochung des zerkleinerten Quassienholzes wird bis auf $^3/_4$ vom Gewicht des angewandten Holzes eingedampft, nach dem Erkalten mit Kalkhydrat versetzt, wodurch Pectin und andere Bestandtheile des Holzes ausgeschieden werden. Nach eintägiger Berührung mit dem Kalk wird das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80—90procentigem Alkohol ausgezogen. Die Lösung hinterläfst nach der Verdunstung eine hellgelbe, kristallinische, an der Luft feucht werdende, bittere Masse, woraus das Quassiin durch wiederholte Behandlung mit möglichst wenig absolutem Alkohol, Vermischen der Auflösung mit viel Aether und Verdunsten des Filtrats erhalten wird. Zuletzt gieſst man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und läfst freiwillig verdunsten. Man erhält sehr kleine, weifse, undurchsichtige, wenig glänzende Prismen, die luftbeständig, geruchlos, aber sehr bitter sind. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des Quassiins in absolutem Alkohol oder Aether, ohne Wasser, erhält man es als durchsichtigen Firnifs, der bei Berührung mit Wasser weifs und undurchsichtig, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz und verliert 1,76 pCt. hygroscopisches Wasser; nach dem Erkalten bildet es eine durchsichtige, etwas gelbliche, sehr spröde Masse. In höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun, verkohlt und liefert saure, ammoniakfreie Produkte. 100 Th. Wasser von 12° lösen 0,45 Th. Quassiin auf; die Löslichkeit wird durch Salze und leichtlösliche organische Substanzen vermehrt. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure weifs gefällt; Iod, Chlor, Sublimat, Eisen- und Bleisalze bringen darin keinen Niederschlag hervor. In Alkohol, namentlich wasserfreiem, löst sich das Quassiin sehr leicht, weniger in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen; beim Erhitzen bildet letztere Säure damit Kleesäure. — Bei der Analyse des Quassiins erhielt *Wiggers* 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20}\,H_{25}\,O_6$ entwickelt, wahrscheinlich ist sie aber $C_{20}\,H_{24}\,O_6$, wodurch die ungerade Anzahl der Wasserstoffatome vermieden ist.

Lupulin, Lupulit, Hopfenbitter. — Aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblumen (von *Humulus Lupulus*) durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des verdampften Auszugs mit Wasser, wodurch Harz abgeschieden wird, Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk, zur Entfernung von Gerbsäure und Aepfelsäure, Behandeln des verdampften Filtrats mit Aether und Auflösen in Alkohol zu erhalten. — Weifs, gelblich und undurchsichtig oder röthlichgelb und durchsichtig, geruchlos, hopfenartig bitter, löslich in 5 Th. Wasser von 100°, reagirt weder sauer noch alkalisch, unveränderlich von verdünnten Säuren und Alkalien, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. (*Payen, Chevallier* und *Pelletan.*) — Der Hopfenstaub, welcher von *Yves* auch Lupulin genannt wurde, enthält aufser diesem Bitterstoff noch ohngefähr 2 pCt. eines farblosen, in Wasser löslichen, flüchtigen aromatischen Oels, welches Schwefel zu enthalten scheint und ein rothgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz.

Lactucin, Lattigbitter (Lactucarium). — Aus Lattich (*Lactuca sativa*, auch *Lactuca virosa* und *L. Scariola*) durch Einschnitte in die Stengel und Blätter, Sammeln des ausfliefsenden Milchsaftes und Trocknen desselben zu erhalten. Das Sammeln geschieht am besten in den frühen Morgenstunden; man nimmt den erhärtenden Saft vorsichtig mit einem silbernen

Messer ab, ohne die Oberhaut zu verletzen. — **Hellgraubraune** (von *Lactuca sativa*) **oder gelbröthlichbraune** (von *Lactuca virosa*), **feste, zerreibliche, doch etwas zähe, luftbeständige Masse, von starkem eigenthümlichem, opiumähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack. Wirkt narkotisch, beruhigend. Ist nur theilweise in Weingeist, Aether oder Wasser löslich.** — Das eigentliche *Lactucin*, welches wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil des Milchsaftes obiger Pflanzen ausmacht, erhält man durch Ausziehen des feinzerriebenen Lactucariums mit einem Gemisch von Weingeist und $^1/_{10}$ concentrirtem Essig und Fällen des mit Wasser versetzten Auszugs mit Bleiessig. Das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat wird in gelinder Wärme verdampft und der Rückstand entweder mit Aether oder besser zuerst mit Alkohol ausgezogen und dann das alkoholische Extract mit Aether behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt reines Lactucin. (*Walz.*) Bildet, wenn es durch freiwilliges Verdunsten gewonnen ist, gelbgefärbte, unter der Loupe als verworrene Nadeln erkennbare Kristalle; beim schnelleren Verdampfen erhält man es als gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes, geruchloses, stark und anhaltend bitter schmeckendes Pulver. Löst sich in 60—80 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether. Die Lösungen schmecken sehr bitter, dem frischen Milchsafte ähnlich, reagiren weder sauer noch basisch. Von verdünnter Salz- und Salpetersäure wird es nicht zersetzt, Salpetersäure von 1,48 verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun; in Essigsäure ist es löslicher als in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse; liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Produckte. Die wässerige Lösung des Lactucins wird durch kein Reagens gefällt. Der eingetrocknete Milchsaft des Giftlattichs enthält, aufser *Lactucin*, noch Spuren eines ätherischen Oels, eine in Aether leicht und eine andere in Aether schwer lösliche fette Materie, ein gelbrothes geschmackloses Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, Zucker, Gummi, Pectinsäure, eine braune humusartige Säure, eine braune basische Substanz, Pflanzeneiweifs, Kleesäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Kali, Kalk und Magnesia. Die von *Pfaff* und *Link* als *Lactucasäure* beschriebene Säure ist nichts anderes als *Kleesäure* (*Walz*).

Unter *Thridacium, Thridace* wird auch ein Produkt verstanden, welches man durch Auspressen der von dem Mark befreiten Stengel, Blüthen und Blätter der Pflanze und Verdampfen des filtrirten Safts in gelinder Wärme erhält. Braungelbes, an der Luft zerfliefsliches, in Wasser leicht lösliches Extract; röthet Lackmus und besitzt einen dem eingetrockneten Milchsafte ähnlichen Geruch und Geschmack. — Das Lactucarium und Thridacium werden, ähnlich dem Opium, als Arzneimittel angewendet. — Hierher kann man vielleicht noch das

Opiumextract oder den *Extractivstoff des Opiums* zählen, welcher die Hälfte des Opiums ausmacht. Man erhält ihn gelegentlich aus dem Opium bei Bereitung des Morphiums und der Mohnsäure. Möglichst von allen Beimischungen befreit ist es eine schwarzbraune, harte, im Bruch glänzende, leicht zerreibliche, sauer reagirende Masse von Opium-Geruch und Geschmack; schwerlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leichtlöslich in Essigsäure und ätzenden Alkalien, Säuren fällen die alkalische Lösung zum Theil, Alkalien die saure. Gallustinktur fällt die wässerige Lösung stark weifsgelb, salzsaures Eisenoxid färbt sie braunschwarz. Ob dieses Extract narkotische Wirkungen äufsert, ist nicht untersucht. In keinem Fall kann es als ein reines Pflanzenprodukt angesehen werden, es enthält wohl immer noch von den ausgeschiedenen Stoffen. (Vergl. hierüber, so wie über *Opium-Mark*, Magaz. für Pharm. Bd. 15. S. 165. und Annalen der Pharmacie Bd. 5. S. 151 u. 157.)

Ergotin. Von *Wiggers* 1831 entdeckt. — Macht den wirksamen (?) Bestandtheil des *Mutterkorns* (*Secale cornutum*) aus. — Man erhält es,

nachdem das zerstofsene Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, um Fett und Wachs zu entfernen, durch Behandeln desselben mit kochendem Alkohol, Verdunsten des Auszugs zur Extractconsistenz und Behandeln des Extracts mit kaltem Wasser, wo Ergotin zurückbleibt. — Ein braunrothes, scharf und bitterlich schmeckendes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes Pulver, weder sauer noch basisch reagirend. Unschmelzbar, unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es unter Ausstofsen eines eigenthümlichen Geruchs. In Wasser (?) und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in Weingeist mit rothbrauner Farbe, Wasser trübt die geistige Lösung; unlöslich in verdünnten Säuren, aber löslich in concentrirter Essigsäure, Wasser fällt die Lösung graubraun; auch löslich in Aetzkalilauge, Säuren fällen die Lösung. Salpetersäure zerstört das Ergotin in der Wärme und löst es mit gelber Farbe auf, ohne Kleesäure oder Schleimsäure zu bilden; Vitriolöl löst es mit rothbrauner Farbe, Wasser fällt daraus einen graubraunen Niederschlag. Das Ergotin wirkt narkotisch (?) *giftig*, langsam tödtend. *Bestandtheile?* (Vergl. *Wiggers* in den Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 171 ff.).

Porphyroxin. Im bengalischen Opium von *Merck* gefunden. — Das gepulverte Opium wird zuerst mit Aether, dann mit Wasser, welches etwas kohlensaures Kali enthält, ausgezogen, und nun von neuem mit Aether gekocht. Der letzte Auszug hinterläfst Codein, Thebain und Porphyroxin. Sie werden in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak gefällt, wobei Codein gelöst bleibt. Von dem mit niedergefallenen Thebain trennt man das Porphyroxin durch Behandlung mit Weingeist. — Das Porphyroxin kristallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, concentrirte Säuren färben es olivengrün. Weingeist, Aether und verdünnte Säuren lösen es leicht ohne Farbenveränderung auf, Alkalien schlagen es aus der sauren Auflösung als lockere, voluminöse Masse nieder, welche beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist. Die Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren färben sich beim Kochen roth, Alkalien fällen es daraus wieder weifs, es löst sich aber hernach auch in Essigsäure mit rother Farbe, obschon es im unveränderten Zustande durch Essigsäure beim Erhitzen nicht gefärbt wird. Die purpurrothe Lösung in Salzsäure wird durch Gerbstoff und Zinnsalz lackartig, durch Goldchlorid schmutzigroth, durch Bleizucker rosenroth gefällt. (*Merck.*)

Saponin. In der Wurzel von *Saponaria officinalis* und *Gypsophila Struthium* enthalten. Durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit kochendem Alkohol von 36° B., Filtriren, Abdestilliren des Alkohols und wiederholtes Behandeln des rückständigen Extracts mit Alkohol, so lange noch beim Erkalten Saponin herausfällt, erhält man es als eine weifse, unkristallisirbare, leicht zerreibliche, anfangs süfsliche, dann anhaltend scharf, stechend kratzend schmeckende, geruchlose Masse. Das Pulver erregt, in der geringsten Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Das Saponin reagirt weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Wasser; auch die sehr verdünnte wässerige Lösung schäumt noch stark beim Schütteln. Es ist in 500 Th. wasserfreiem, siedendem Alkohol löslich, und fällt beim Erkalten der Lösung wieder gröfstentheils heraus; wässeriger Weingeist löst es leichter; in Aether ist es unlöslich. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. zersetzt das Saponin in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Kleesäure; Alkalien verwandeln es in Saponinsäure. — Nach einer Analyse von *Bussy* enthält das Saponin in 100 Th. 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff. — Bis jetzt ist das Saponin nicht officinell. Die Wurzel dient zum Reinigen der Zeuge.

Saponinsäure (Aesculinsäure, Fremy). Entsteht bei Behandlung von Saponin mit Säuren und Alkalien. Löst man Saponin in verdünntem wässerigem Kali auf, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich saponinsaures Kali in dem Weingeist auf, das bei Zerlegung mit einer Säure die Saponinsäure liefert. Weifses Pulver, unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heifsem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt in höherer Temperatur unter Zer-

setzung und liefert bei der trockenen Destillation kein kristallinisches Product. Die Saponinsäure ist eine so schwache Säure, dafs sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben vermag. — Besteht nach der Analyse aus 57,3 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff, was der Formel C_{26} H_{46} O_{12} entspricht. (*Fremy.*)

Smilacin. — *Synon.: Pariglin, Salseparin, Parillinsäure.* — Von *Pallota* in der Sarsaparille (von *Smilax Sarsaparilla*) gefunden. — Kristallisirt aus dem bis auf $\frac{1}{8}$ verdampften und durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Auszug der Wurzel. Durch Umkristallisiren wird es rein erhalten (*Thuebeuf, Poggiale*). Das durch freiwillige Verdunstung der alkoholischen Auflösung kristallisirte Smilacin bildet feine, farb- und geschmacklose Nadeln. Leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem; auch in Aether, flüchtigen und wenig in fetten Oelen löslich; die wässerige und alkoholische Auflösung schäumt beim Schütteln. Löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien und scheidet sich bei der Neutralisation dieser Auflösungen wieder unverändert ab. Von Salpetersäure wird es theilweise zersetzt, Schwefelsäure färbt es zuerst dunkelroth, dann violett, endlich gelb, durch Wasser wird es daraus wieder gefällt.

Das Smilacin ist von *Poggiale, Thuebeuf* und *Petersen* auf seine Zusammensetzung untersucht worden. Es enthält 8,56 pCt. Wasser und nach der Analyse des letzteren 63,63 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff und 27,28 Sauerstoff, woraus sich die Formel C_{15} H_{26} O_5 entwickelt, welche 63,39 Kohlenstoff, 8,96 Wasserstoff und 27,64 Sauerstoff verlangt.

Unter dem Namen *Chinovabitter* beschrieb *Winkler* eine von ihm aus der *China nova* dargestellte Substanz, von welcher *Buchner* jun. zeigte, dafs sie in ihren Eigenschaften mit dem Smilacin identisch sey. Nach der Analyse von *Petersen* enthält es 67,61 Kohlenstoff, 8,99 Wasserstoff und 23,40 Sauerstoff, was der Formel C_{15} H_{24} O_4 entspricht, welche sich von der des Smilacins nur durch 1 At. Wasser unterscheidet, welches das letztere mehr enthält.

Senegin, Polygalasäure, Polygalin. — Von *Gehlen* zuerst entdeckt, später von *Feneulle, Peschier* und am ausführlichsten von *Quevenne* untersucht. Ist in der *Polygala Senega* und *virginea* enthalten. — Man erhält es, indem man den wässerigen Auszug der Polygala mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von 36° auszieht, wieder verdampft, das alkoholische Extract, nachdem es vorher mit Aether behandelt wurde, in Wasser löst und mit basisch essigsaurem Bleioxid fällt. Der so erhaltene Niederschlag liefert, nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des verdampften Filtrats mit Alkohol, das Senegin im reinen Zustande. — Es ist weifs, pulvrig, geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später jedoch sehr scharf, im Schlunde zusammenziehend wirkend; an der Luft unveränderlich; erregt im gepulverten Zustande Niesen; nicht flüchtig; in kaltem Wasser langsam, in heifsem leichter, auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen. — Das Senegin zersetzt die kohlensauren Alkalien nicht. Es löst sich leicht in ätzenden alkalischen Flüssigkeiten ohne sie zu neutralisiren. — Läfst man Senegin 24 Stunden mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Salzsäure in Berührung, so wird es gallertartig, in Wasser fast unlöslich und in seinen Eigenschaften überhaupt verändert.

Quevenne fand bei der Analyse des Senegins 55,70 Kohlenstoff, 7,58 Wasserstoff und 36,77 Sauerstoff, was der Formel C_{22} H_{36} O_{11} entspricht.

Guajacin. Von *Trommsdorff* in dem *Guajakholz* und der *Rinde* entdeckt. — Wird erhalten, indem das Holz oder die Rinde mit Alkohol aus-

gezogen, der Alkoholauszug mit Wasser vermischt, abdestillirt, die wässerige Flüssigkeit vom Harz getrennt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, der geistige Auszug verdampft, der trockene Rückstand in Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer starken Säure, verdünnter Schwefelsäure u. s. w., versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht, den man mit Wasser auswäscht. — Es ist eine dunkelgelbe, feste Masse, die zerrieben ein hellgelbes Pulver gibt; luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr kratzend, der Senega ähnlich und bitter; in kaltem Wasser wenig, aber leicht in heifsem, leichter in Alkohol löslich, die Lösungen reagiren weder sauer noch basisch; unlöslich in Aether. Alkalien verändern die wässerige Lösung nicht; starke Säuren fällen aber das Guajacin als ein gelbes Pulver, das später harzartig zusammenklebt, schwere Metallsalze fällen sie nicht, nur Bleiessig bewirkt schwache Trübung. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe und verbrennt unter Luftzutritt. Salpetersäure verwandelt es anfangs in eine gelbe harzige Substanz, später bildet sich Kleesäure. — An sich nicht officinell. Macht jedoch einen wirksamen Bestandtheil des Guajaks aus, und ist die Ursache des kratzenden Geschmacks des Guajakharzes. — Vergl. *Trommsdorff* in dessen Journal n. R. Bd. 21. St. 1. S. 10.

Plumbagin. — Von *Dulong d'Astafort* aus der Wurzel von *Plumbago europaea* 1828 erhalten. Man zieht die Wurzel mit Aether aus und dampft ab, den Rückstand behandelt man wiederholt mit kochendem Wasser, wo unreines Plumbagin kristallisirt, welches durch wiederholtes Lösen in Aether oder ätherhaltigem Weingeist und Verdampfen zu reinigen ist. Aus dem Wurzelrückstand läfst sich noch durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. Plumbagin ausziehen. — Das Plumbagin kristallisirt in feinen, oft büschelförmig vereinigten orangegelben Nadeln oder Prismen, von anfangs süfslich reizendem, dann brennend scharfem Geschmack; ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich in der Hitze zum Theil unverändert; reagirt weder sauer noch alkalisch; ist kaum löslich in kaltem, aber mehr löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; Wasser trübt die geistigen Lösungen, kalte concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure bilden damit eine gelbe Lösung, woraus Wasser gelbe Flocken niederschlägt; Alkalien färben die wässerige Lösung schön kirschroth, Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Bleiessig färbt sie auch roth, unter Bildung eines carmoisinrothen Niederschlags. Neben Plumbagin enthält die Wurzel ein wenig untersuchtes Fett, welches den Händen eine bleigraue Farbe ertheilt, woher die Wurzel ihren Namen hat.

Arthanitin, Cyclamin. Von *Saladin*, dann *Buchner* und *Herberger* aus dem *Schweinsbrod* (der Wurzel von *Cyclamen europaeum*) dargestellt. — Wird erhalten, indem man die frische Wurzel mit Weingeist auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand zuerst mit Aether, dann mit kaltem Wasser behandelt, das Ungelöste ist Arthanitin, welches man wieder in Alkohol auflöst, mit Thierkohle behandelt, und kristallisirt. — *Eigenschaften:* Es kristallisirt in zarten weifsen Nadeln, die geruchlos sind, aber äufserst scharf kratzend und brennend schmecken, reagirt weder sauer noch basisch, wirkt brechenerregend und purgirend. In Wasser ist es schwerlöslich, 1 Theil bedarf gegen 500 Theile, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen. Wird leicht zerstört, schon in der Kochhitze des Wassers wird es verändert und verliert seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt es lebhaft violett, und verkohlt es in der Wärme. (Journal de chimie medicale t. VI. p. 417. und *Buchner's* Repertorium Bd. 37. S. 36.)

Peucedanin. — Von *Schlatter* 1832 in der *Haarstrangwurzel* (von *Peucedanum officinale*) entdeckt. — Formel: $C_4 H_4 O$ (*Erdmann, Zöppritz*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist und Verdampfen des Auszugs erhalten, das man durch Waschen mit Wasser und Alkohol und wiederholtes Umkristallisiren aus Aether von beigemengtem Harz reinigt. — Kristallisirt in büschelförmig vereinigten, zarten, lockern,

glänzend weifsen, durchsichtigen Prismen, ist geruchlos, auch fast geschmacklos, schmilzt bei 60° ohne Gewichtsverlust und wird nur langsam wieder fest, indem es zuerst einen zähen durchsichtigen Syrup bildet, in welchem sich nach und nach einzelne undurchsichtige Kerne bilden, bis endlich das Ganze zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt. Beim Umrühren geht das Erstarren oft augenblicklich vor sich. Unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem 80procentigem Alkohol, leichter in heifsem; durch Wasser wird es daraus wieder gefällt. Die Auflösung schmeckt brennend scharf und anhaltend kratzend, ist neutral. Leicht löslich in Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen. Wässerige Säuren lösen es nicht, aber wässerige Alkalien, Säuren schlagen daraus das Peucedanin unverändert nieder. Concentrirte Schwefel-, Salz- und Essigsäure wirken in der Kälte nicht darauf, concentrirte Salpetersäure bildet damit beim Erwärmen unter Zersetzung eine goldgelbe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird; mit Iod und Chlor geht es Verbindungen ein, die nicht näher untersucht sind. — Die Niederschläge, welche eine weingeistige Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen, schwefelsaurem Kupferoxid und essigsaurem Bleioxid bildet, enthalten kein Peucedanin. Mit essigsaurem Kupferoxid erhielt *Erdmann* einen Niederschlag, der 45,3 — 44,2 pCt. Kupferoxid enthielt. Beim Auflösen von wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestelltem Peucedanin in Aether blieb eine, bis auf die Unlöslichkeit in Aether, mit Peucedanin sich gleich verhaltende, weifse pulvrige Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel $C_8 H_8 O_5$ führte, die sich von obiger, doppelt genommen, nur durch 1 At. Sauerstoff unterscheidet, den letztere mehr enthält. (*Erdmann.*)

Imperatorin. — Von *Osann* 1831 in der Meisterwurzel (von *Imperatoria Ostrutium*) gefunden. Formel: $C_{24} H_{24} O_5$ (*Fr. Döbereiner*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Aether erhalten. — Kristallisirt in farblosdurchsichtigen, langen und schiefen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt sehr scharf und brennend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 75° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es zersetzt, unter Verbreitung eines scharfen Geruchs. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Aus der Auflösung in Kalilauge wird es durch Säuren unverändert gefällt; in Schwefelsäure löst es sich mit braunrother, in Salpetersäure mit gelber Farbe; durch Wasserzusatz scheidet es sich wieder ab. Iod geht damit eine braunrothe Verbindung ein, welche das Iod beim Erwärmen wieder fahren läfst. (*Wackenroder.*)

Phillyrin. — Von *Carbonieri* in der Rinde von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden. — Die Rinde wird durch Kochen mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit etwas verdampft, mit Eiweifs geklärt und mit Kalkmilch etwas im Ueberschufs versetzt. Nach längerem Stehen wird das Abgesetzte abfiltrirt, gepreſst, der schwarzgrüne Rückstand wiederholt mit Alkohol behandelt und der durch Thierkohle entfärbte Auszug nach dem Filtriren und Abziehen des Alkohols mit Wasser versetzt. Bei gelindem Verdampfen kristallisirt das Phyllirin in silberglänzenden Blättern. Es ist geruchlos, anfangs geschmacklos, dann bitter; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und in Alkohol; in Aether ist es wenig, in ätherischen und fetten Oelen gar nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, unter Zersetzung, mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure erzeugt damit ein gelbes Harz, keine Oxalsäure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in nicht gröfserer Quantität als von Wasser aufgenommen.

Fraxinin. — Von *Keller*, welcher es aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* darstellte, für eine organische Base gehalten, was aber von *Buchner* und *Herberger* widerlegt wurde. — Der Auszug der Rinde wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und verdampft, wo das Fraxinin kristallisirt. — Feine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen. Leicht in Wasser und Weingeist,

schwer in Aether löslich. Die wässerige Lösung schmeckt sehr bitter und schillert, wahrscheinlich in Folge beigemischten Polychroms.

Tanghinin. — Von *Henry* j. und *Olivier* aus den von dem fetten Oele befreiten Mandeln von *Tanghinia madagascariensis* durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten dargestellt. — Kristallisirt aus der Auflösung in Alkohol von 0,815 spec. Gewicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft verwitternden Schuppen. Löslich in Wasser; schmilzt beim Erhitzen; zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und ist stickstofffrei. Schmeckt äufserst brennend, bitter; wirkt, innerlich genommen, giftig.

Melampyrin. — Von *Hünefeldt* aus *Melampyrum nemorosum* dargestellt. — Die getrocknete, anfangs der Blüthezeit gesammelte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht. Aus dem zur Consistenz eines Mellago eingedampften Auszuge scheidet sich nach längerem Stehen das Melampyrin krystallinisch aus. Aus der von den Kristallen abgegossenen Flüssigkeit läfst sich durch Fällen mit Bleisalzen, Kochen des Filtrats mit Bleiweifs, Ausfällen des Blei's aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen noch mehr gewinnen. — Farb-, geruch- und geschmacklose, wasserhelle Säulen, leichtlöslich in Wasser, wenig in Weingeist, unlöslich in Aether. Es ist stickstofffrei, vollkommen neutral und wird durch Blei- und andere Metalloxidsalze nicht gefällt.

Meconin. — Von *Couerbe* 1832 im Opium entdeckt. Formel: $C_5 H_5 O_2$ (?) (*Couerbe*). — Wird erhalten, indem Opium mit Wasser erschöpft, der Auszug bis auf 8° Baumé verdampft und mit verdünntem Ammoniak versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Wasser wohl gewaschen, sämmtliche ammoniakalische Flüssigkeiten zur Syrupdicke verdampft und 14 Tage bis 3 Wochen an einen kühlen Ort hingestellt, wo unreines Meconin mit mohnsauren Salzen u. s. w. anschiefst. Die zwischen Fliefspapier gepreifsten Kristalle werden in kochendem Alkohol von 36° Baumé gelöst, der Alkohol bis auf $\frac{1}{5}$ abdestillirt; beim Erkalten fällt Meconin nieder; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Man reinigt die Kristalle wieder durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung; das Meconin schmilzt ölartig und löst sich; man setzt so viel Wasser zu, bis alles durch Kochen gelöst ist, entfärbt die braune Flüssigkeit mit Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schiefst Meconin an, das durch Umkristallisiren aus Aether gereinigt wird. Das dem rohen Morphium-Niederschlag noch anhängende Meconin kann man durch Behandlung mit Aether gewinnen, wodurch letzteres neben Narcotin gelöst wird; man behandelt das vom Aether befreite unreine Meconin mit kochendem Wasser und Thierkohle, wodurch es von Narcotin und färbender Substanz befreit wird. — Das Meconin kristallisirt in weifsen, sechsseitigen Prismen, mit 2 Flächen zugespitzt, ist geruchlos, anfangs geschmacklos, später scharf schmeckend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 90° und destillirt bei 155° ohne zerlegt zu werden; beim Erkalten erstarrt es zu einer weifsen fettähnlichen Masse; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit heller Flamme. Von kaltem Wasser erfordert es 266 Th., von kochendem etwas über 18 Th. zur Lösung, wobei es zuvor ölartig schmilzt; in Alkohol und Aether ist es viel leichter löslich, ebenso in ätherischen Oelen. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Von Alkalien, nicht aber von Ammoniak, wird das Meconin aufgelöst, ebenso von Salz- und Essigsäure. — Mit dem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Meconin klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün. Alkohol verwandelt die grüne Farbe in rosenroth, beim Verdunsten wird sie wieder grün. Wasser fällt daraus braune Flocken, unter rother Färbung der Flüssigkeit, welche durch Concentration wieder grün wird u. s. f. Ammoniak erhöht die rothe Farbe der verdünnten Flüssigkeit. Die durch Wasser gefällte braune Substanz löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkel rosenrother Farbe. Blei-, Zinnsalze und Alaun fällen aus der alkoholischen Auflösung schöne Lackfarben. —

Salpetersäure verwandelt das Meconin in Nitromeconinsäure, Chlor in Mechloinsäure (siehe unten).

Mechloinsäure, Mechlorsäure (Acide méchloique). Entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Meconin. Formel: $C_{14} H_{14} O_{10}$ (*Couerbe*). — Behandelt man geschmolzenes Meconin mit Chlorgas, so erhält man eine blutrothe Masse, welche beim Erkalten zu gelbröthlichen Nadeln erstarrt, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in weifsen körnigen Kristallen anschiefst, mit einer gelben klebrigen, durch Aether zu entfernenden harzähnlichen Masse gemengt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 125°, verflüchtigen sich unter theilweiser Zersetzung bei 190—192° als gelbe Oeltropfen, welche wieder kristallinisch erstarren. Sie enthalten 5,43 Chlor, welches durch Silberoxid oder Kali entfernt werden kann. Aus der kochenden Auflösung in Aetzlauge krystallisirt, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, die Mechloinsäure in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° flüchtig sind. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung der chlorhaltigen Kristalle mit Silberoxid und Verdampfen des Filtrats erhält man die Säure ebenfalls. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich; die Auflösung wird durch Blei- und Kupfersalze gefällt. Von Schwefel- und Salzsäure wird die Mechloinsäure nicht zersetzt, wohl aber von Salpetersäure.

Die harzähnliche Materie, welche sich neben den chlorhaltigen körnigen Kristallen aus dem Meconin bildet, und die durch Vermischen der Mutterlauge mit Wasser erhalten wird, enthält nach der Entfernung von allem Chlor durch Kochen mit kohlensaurem Natron 47,3 Kohlenstoff, 3,7 Wasserstoff und 48,9 Sauerstoff. (*Couerbe*).

Nitromeconinsäure, Meconinsalpetersäure. — Zersetzungsproduct des Meconins durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure löst das Meconin mit schön goldgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt eine gelbe kristallinische Masse zurück, welche aus der Auflösung in kochendem Wasser in gelben regelmäfsigen Kristallen anschiefst. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt sauer, ist gelb, die in Aether farblos, und wenige Tropfen Aether reichen hin, die Farbe der ersteren Lösungen zu vernichten. Die Kristalle schmelzen bei 150°, sublimiren bei 190° theilweise unverändert, unter Verbreitung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe. Concentrirte Säuren lösen die Nitromeconinsäure ohne Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und die Säure kristallisirt in weifsen glänzenden Prismen heraus. Alkalien lösen sie leicht mit intensiv rothgelber Farbe, Eisensalze fällen die wässerige Lösung röthlichgelb, Kupfersalze grün. — *Couerbe,* welcher diese Säure entdeckte, fand bei ihrer Analyse 50,32 Kohlenstoff, 3,94 Wasserstoff, 6,36 Stickstoff und 39,37 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20} H_{18} N_2 O_{12}$ entwickelt, welche auch durch $C_{20} H_{18} O_7 + N_2 O_5$ oder durch $C_{20} H_{18} O_9 + N_2 O_5$ ausgedrückt werden kann.

Cubebin. — Von *Soubeiran* und *Capitaine* aus den Cubeben (von *Piper Cubeba*) zuerst rein dargestellt. — Das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark wird mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit Aetzkali behandelt. Man wäscht das gefällte Cubebin mit etwas Wasser und reinigt es durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. — Es ist weifs, geruch- und geschmacklos, aus kleinen Nadeln gruppenförmig vereinigt; verliert im leeren Raume bei 200° nichts an Gewicht und ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol nur wenig löslich; 100 Th. absoluter lösen bei 12° 1,31, Alkohol von 82° löst 0,70 Th., in der Siedhitze aber so viel, dafs die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse gesteht. 100 Th. Aether lösen bei 12° 3,75 Th. Cubebin auf; es ist auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es ist neutral und scheint keine Verbindungen einzugehen, so dafs sein wahres Atom-

gewicht nicht bestimmt werden konnte. — Der Analyse zufolge enthält es 67,90 Kohlenstoff, 5,64 Wasserstoff und 26,45 Sauerstoff, was am nächsten der Formel C_{34} H_{54} O_{10} entspricht, die 68,19 Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff verlangt.

Monheim beschreibt als Cubebin eine bei der Analyse der Cubeben erhaltene gelbgrüne, bei 24° schmelzende und bei 36° siedende, theilweise flüchtige Materie, deren Eigenschaften sich mit den Angaben von *Soubeiran* und *Capitaine* über das reine Cubebin nicht vereinigen lassen. Es ist wahrscheinlich, dafs *Monheim's* Cubebin ein Gemenge mehrerer Substanzen ist.

Kämpferid. — Von *Brandes* aus der *Radix Galangae* dargestellt. — Durch Ausziehen der Wurzel mit Aether im Deplacirungsapparat erhält man das Kämpferid mit einem balsamischen, braunen, zähen Körper gemengt, von dem es durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten getrennt wird; das Kämpferid bleibt immer in Auflösung, während der braune Stoff sich zuerst abscheidet. — Es ist geschmack- und geruchlos, im reinen Zustande wahrscheinlich weifs, sonst immer gelblich, schmilzt erst über 100°, löst sich in 25 Th. Aether bei 15°, weniger leicht in Alkohol und kaum in Wasser. Essigsäure löst es beim Erhitzen auf, Ammoniak bringt in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, der in überschüssigem Ammoniak sich wieder löst. Schwefelsäure färbt es schön blaugrün, Aetzkali löst es mit gelber Farbe, kohlensaures Kali unter Entwickelung von Kohlensäure. Bei der Analyse fand *Brandes* 65,347 Kohlenstoff, 4,265 Wasserstoff und 30,388 Sauerstoff.

Olivil. — Von *Pelletier* aus dem *Oelbaumharz, Olivengummi* (von *Olea europaea*) durch Auflösen desselben in wässerigem Alkohol und Verdunsten des Filtrats erhalten, wo das Olivil kristallisirt. Von beigemengtem Harz befreit man es durch Behandlung mit Aether und Auflösen in Alkohol. — Kristallisirt in weifsen, plattgedrückten Nadeln oder bildet ein weifses, stärkmehlartiges Pulver; geruchlos, schmeckt reizend bittersüfs, etwas aromatisch, schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten zu einer blafsgelben, harzartigen Masse; in höherer Temperatur wird es, ohne Ammoniak zu bilden, zersetzt. Wenig löslich in kaltem, löslich in 32 Th. kochendem Wasser; die wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil abzusetzen, essigsaures Bleioxid fällt sie flockig. In kochendem Alkohol ist das Olivil in allen Verhältnissen, in kaltem weniger löslich, unlöslich in Aether. In Alkalien und concentrirter Essigsäure ist es ebenfalls, nicht aber in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, beim Erhitzen entsteht Oxalsäure und ein bitterer Stoff. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es. Bei der Analyse erhielt *Pelletier* 63,84 Kohlenstoff, 8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff, woraus sich die Formel C_6 H_9 O_2 entwickelt.

Olivin oder *Olivit* wird nach *Landerer* erhalten durch Auskochen der Blätter des Olivenbaumes (*Olea europaea*) mit säurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszugs und Uebersättigen mit Ammoniak, wodurch ein gelbgrüner Niederschlag gefällt wird, den man in Chlorwasserstoffsäure löst, mit Blutkohle entfärbt und durch Alkali fällt. Wird dieser in Alkohol gelöst, so erhält man beim Verdampfen farblose Kristalle von bitterm Geschmack, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, ohne jedoch damit kristallisirbare Verbindungen zu geben. In der Hitze schmilzt das Olivin und bräunt sich unter Verbreitung aromatischer Dämpfe.

Amanitin nennt *Letellier* den, bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellten giftigen Stoff von *Agaricus muscarius, A. bulbosus* und anderer Blätterschwämme. — Durch Erhitzen des ausgepreßten Saftes zur Abscheidung des Eiweifses, Fällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Bleioxid, Entfernen des überschüssigen Blei's aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff, Verdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wiederauflösen in Alkohol erhielt er als Rückstand der letzteren Lösung eine braune, unkristallisirbare, geschmack- und geruchlose Masse,

welche durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird, sich in Wasser nicht, aber in wasserfreiem Weingeist und Aether löst.

Substanzen, welche weder saure noch basische Eigenschaften, einen bitteren oder gar keinen Geschmack besitzen und deren Existenz zum Theil noch problematisch ist, indem die darüber vorhandenen Angaben sehr unvollständig sind, sind ferner noch folgende:

Alchornin, aus der *Rad. Alcornoco* von *Hedwigia virgilioides*. (*Biltz, Frenzel.*)

Alismin, in *Alisma Plantago*. (*Juch.*)

Arnicin, in *Arnica montana*. (*Chevallier* und *Lassaigne.*)

Asclepin, in der Wurzel von *Asclepias gigantea*. (*Faure.*)

Buenin, in der Rinde von *Buena hexandra*. (*Buchner.*)

Canellin, in der *Canella alba*. (*Petroz* und *Robinet.*)

Cascarillin, in der Rinde von *Croton Eluteria*. (*Brandes.*)

Cassiin, in der *Cassia fistula*. (*Caventou.*)

Colletiin, in der *Colletia spinosa*. (*Reufs.*)

Coriarin, in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*. (*Peschier, Esenbeck.*)

Corticin, in der Espenrinde. (*Braconnot.*)

Datiscin, in *Datisca cannabina*. (*Braconnot.*)

Diosmin, in den Buccoblättern, von *Diosma crenata*. (*Brandes.*)

Evonymin, in den Früchten von *Evonymus europaeus*. (*Riederer.*)

Fagin, in den Bucheln, von *Fagus sylvatica*. (*Buchner* und *Herberger.*)

Geraniin, in den Geraniaceen. (*Müller.*)

Granatin, aus unreifen Granatfrüchten. (*Landerer.*)

Guacin, in den Guacoblättern. (*Faure.*)

Hyssopin, in *Hyssopus officinalis*. (*Trommsdorff.*)

Ligustrin, in der Rinde von *Ligustrum vulgare L.* (*Polex.*)

Primulin, in der Wurzel von *Primula veris*. (*Hünefeldt.*)

Pyrethrin, in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*. (*Parisel.*)

Rhamnusbitter, in *Rhamnus frangula*. (*Gerber.*)

Scutellarin, in *Scutellaria lateriflora*. (*Cadet de Gassicourt.*)

Serpentarin, in der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria*. (*Chevallier* und *Lassaigne.*)

Spartiin, in *Spartium monospermum*.

Spigelin, in der Wurzel und den Blättern von *Spigelia anthelmia*. (*Feneulle.*)

Taraxacin, in *Leontodon Taraxacum*. (*Polex.*)

Tremellin, in *Tremella mesentherica*. (*Brandes.*)

Zedoarin, in der Wurzel von *Curcuma aromatica*. (*Trommsdorff.*)

Anhang.

Lecanorin, Orcin, Erythrin.

Als Uebergang zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen wird in dem Folgenden eine Anzahl von farblosen stickstoffreien Materien abgehandelt, welche bei Gegenwart von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte Verbindungen liefern, die Stickstoff als Bestandtheil und zwar in einer andern Form als im Ammoniak enthalten. Hierher gehören die Farbstoffe der Orseille und des Lackmus, die man aus sehr verschiedenen Flechten durch einen Fäulnifs- und Verwesungsprocefs bei Gegenwart von Urin, Kalk, Alaun und weifsem Arsenik gewinnt.

Unter dem Namen *Orcin* und *Erythrin* sind von *Robiquet* und *Heeren* die farblosen Bestandtheile der *Variolaria orcina*, des *Lichen roccella*, *Lecanora tartarea* beschrieben worden; allein diese Materien bedürfen in Hinsicht auf den Zustand, in welchem sie in den Flechten enthalten sind, einer neuen Untersuchung, deren Nothwendigkeit sich aus der Beschreibung der folgenden Versuche von *Schunck* von selbst ergeben wird.

Lecanorin. Werden nemlich die Farbeflechten, hauptsächlich diejenigen, welche *Variolaria lactea* enthalten, (am besten in einem Deplacirungsapparate) mit Aether ausgezogen und die erhaltene grünliche Auflösung verdunstet, oder der gröfste Theil des Aethers durch Destillation davon getrennt, so erhält man beim Erkalten des Rückstandes einen Brei von feinen grünlich gefärbten Kristallen, die man durch Abwaschen auf einem Trichter mit kaltem Aether, Auflösen und Kristallisiren aus Alkohol vollkommen weifs und rein erhält.

Dieser Körper, den *Schunck* Lecanorin nennt, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht löslich in Aether und Essigsäure, er erleidet durch Contact mit Alkalien eine sehr merkwürdige Veränderung, er zerlegt sich nemlich damit bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, beim Sieden augenblicklich in Kohlensäure und in einen neuen Körper, der identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem von *Robiquet* entdeckten Orcin ist.

Das Lecanorin ist in allen wässerigen Alkalien, so wie in Ammoniak leicht löslich, und diese Auflösung giebt unmittelbar darauf, nachdem man sie gemacht hat, mit Säuren einen Niederschlag von unverändertem Lecanorin; bleibt aber die Auflösung sich selbst nur einige Stunden überlassen, so bewirken Säuren darin ein Aufbrausen, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet; das Aufbrausen rührt von der Entwickelung von Kohlensäure her, neben welcher sich das in Wasser leichtlösliche Orcin bildet. Diese Umsetzung zeigt sich am schönsten, wenn man Lecanorin bis zur Sättigung in Barytwasser löst und diese Auflösung zum Sieden erwärmt. Es entsteht sogleich ein Brei von neugebildetem kohlensauren Baryt, während die Flüssigkeit reines von Baryt freies Orcin enthält, das man beim Verdampfen daraus kristallisirt erhält.

Die weingeistige Auflösung des Lecanorins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxid einen weifsen Niederschlag.

Durch langes Kochen des Lecanorins mit Wasser wird es allmählig aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche aufser Orcin keinen fremden Körper enthält.

Das Lecanorin liefert, der trocknen Destillation unterworfen, ebenfalls Kohlensäure und Orcin, was überdestillirt; nur bei rascher Erhitzung tritt Zersetzung und Schwärzung des Rückstandes ein.

Versetzt man eine Auflösung von Lecanorin mit wässerigem Ammoniak und überläfst diese Flüssigkeit der Einwirkung der Luft, so nimmt sie eine prachtvolle rothe Farbe an. Ueber die Zusammensetzung des Lecanorins siehe Orcin.

Die von *Schunck* untersuchten Flechten, welche, von den Basalten des Vogelsberges gesammelt, angewendet wurden, enthalten noch zwei andere kristallinische Substanzen, von denen die eine in ihren Eigenschaften mit dem von *Heeren* beschriebenen Pseuderythrin (s. S. 525) übereinstimmt. Diese ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann durch siedendes Wasser davon getrennt werden. Leichter erhält man sie, wenn man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser behandelt. Beim Erkalten dieser heifsen Flüssigkeit setzen sich grofse glänzende Kristallblätter oder platte Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Mit Ammoniak in Berührung geht sie nur äufserst langsam in einen rothen Farbstoff über; in Barytwasser löst sie sich leicht und diese alkalische Flüssigkeit giebt gekocht einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Nach einer damit angestellten Analyse enthält sie in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,23 Wasserstoff und 32,09 Sauerstoff, Verhältnisse, die mit der Formel C_{10} H_{12} O_4 nahe übereinstimmen.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine kristallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weifs und rein wird. Durch eine neue Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig

gruppirten Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind; sie röthet Lackmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68—62,15 Kohlenstoff, 5,50—5,89 Wasserstoff und 32,82—31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorherbeschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum grofsen Theil enthalten seyn müfste; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einfluſs ausüben, in der Art, dafs man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Wenn man sich erinnert, dafs das Lecanorin durch Sieden mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so ist eine Veränderung durch siedenden Alkohol nicht unwahrscheinlich.

Von einer dem Ansehen nach ähnlichen Flechte, welche, wie es schien, längere Zeit an einem feuchten Orte gelegen hatte, erhielt *Schunck* kein Lecanorin, sondern eine durch Alkohol ausziehbare, leicht kristallisirbare Substanz, die in ihren Eigenschaften der zuletzt beschriebenen sehr nahe stand.

Orcin. Das Orcin kristallisirt aus der syrupdicken wässerigen Auflösung nach einigen Tagen in grofsen regelmäfsigen quadratischen Prismen, welche stets eine schwach gelblichröthliche Farbe besitzen; es ist in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Flüssigkeit besitzt einen entschieden süfsen Geschmack, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über. Die Kristalle sind unveränderlich in ammoniakfreier Luft, sie verlieren bei 100° Wasser, indem sie flüssig werden; das wasserfreie Orcin destillirt bei 287—290° (*Dumas*) in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, ohne Rückstand über, welche an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder kristallinisch erstarrt. Nach einer Bestimmung von *Dumas* besitzt der Dampf des wasserfreien Orcins ein spec. Gewicht von 5,7.

Aufser durch basisch essigsaures Bleioxid wird die Orcinauflösung durch kein Metallsalz gefällt; der damit erhaltene Niederschlag ist weifs, und giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit, welche sauer reagirt und neben Essigsäure reines Orcin enthält.

Die wässerige Auflösung des Orcins, der man Kali oder ein anderes lösliches fixes Alkali zusetzt, bräunt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme.

Mit Ammoniak versetzt nimmt die Auflösung des Orcins an der Luft nach und nach eine tief dunkelblutrothe Farbe an, es entsteht die Ammoniakverbindung eines neuen Körpers, des *Orceins*, welcher Stickstoff in einer andern Form als im Ammoniak enthält. Durch das vorhandene Ammoniak bleibt das Orcein in Auflösung, beim Zusatz von Essigsäure fällt es daraus als braunrothes Pulver nieder.

Das *Orcein* löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt; bei der trocknen Destillation und beim Kochen mit Alkalien liefert es reichlich Ammoniak. Durch Schwefelammonium verliert die ammoniakalische Lösung ihre schön rothe Farbe und wird gelbbraun, die Auflösung des Orceins in Kalilauge wird davon schwarzbraun, beide nehmen an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Mit salpetersaurem Silberoxid und Bleisalzen giebt die ammoniakalische Auflösung des Orceins tief dunkelschwarzrothe Niederschläge.

Was die Bildung des Orceins aus Orcin betrifft, so hat *Robiquet* gezeigt, dafs bei Berührung mit Ammoniak allein, dieser Farbstoff nicht entsteht, beim Hinzutreten von Luft und Wasser wird hingegen Sauerstoff absorbirt, das Orcin verschwindet nach und nach völlig und an seiner

Stelle erhält man die Ammoniakverbindung des Orceins, ohne dafs man sonst ein anderes Produkt, namentlich keine Kohlensäurebildung bemerkt.

Was die Zusammensetzung des Orcins betrifft, so ist klar, dafs sie in einer bestimmten und nachweisbaren Beziehung zu der des Lecanorins stehen mufs, da es aus diesem durch ein Austreten von Kohlensäure erzeugbar ist und höchst wahrscheinlich auch in andern Fällen daraus entsteht. Nach den Analysen von *Dumas*, *Will* und *Schunck* besteht das kristallisirte Orcin in 100 Theilen aus:

	Dumas.		*Will.*		*Schunck.* Orcin aus Lecanorin.
Kohlenstoff	57,73 — 58,35	—	58,454	—	58,98
Wasserstoff	6,77 — 6,98	—	6,755	—	7,06
Sauerstoff	34,50 — 35,67	—	34,791	—	33,96

Das wasserfreie Orcin enthält:

	Dumas. Destillirtes		*Schunck.* bei 100° getrocknetes Orcin.		*Robiquet.*
Kohlenstoff	67,78	—	67,26	—	68,574
Wasserstoff	6,50	—	6,60	—	6,828
Sauerstoff	25,72	—	25,52	—	24,598

Zwischen den Fehlergrenzen dieser Zahlen liegen zwei Formeln, welche beide gleich nahe Ausdrücke für die procentische Zusammensetzung sind, sie geben in 100 Theilen:

1te Formel.		2te Formel.	
C_{16}	— 59,36	C_{18}	— 59,1
H_{22}	— 6,66	H_{24}	— 6,5
O_7	— 33,98	O_8	— 34,4

Von der Zusammensetzung der Bleioxidverbindung ausgehend, welche 79,60 — 80 — 80,34 p. c. Bleioxid in der Analyse ergab, nahm *Dumas* die Formel $C_{18} H_{26} O_8$ für das kristallisirte, die Formel $C_{18} H_{20} O_5$ für das wasserfreie und die Formel $C_{18} H_{16} O_5 + 5PbO$ für die Bleiverbindung an.

Mit diesen Formeln in Widerspruch stand seine Analyse des Orceins und seiner Verbindung mit Silberoxid. Beide lieferten in der Analyse in 100 Theilen:

	Orcein.		Silberoxidverbindung des Orceins.
Kohlenstoff	55,9	—	24,6
Stickstoff	7,9	—	3,5
Wasserstoff	5,2	—	1,8
Sauerstoff	31,0	—	11,5
Silberoxid		—	58,6

Stickstoff und Kohlenstoff sind in dem Orcein und seiner Silberoxidverbindung in dem Atomverhältnifs von 2 : 16 enthalten, und *Dumas* drückt hiernach die Zusammensetzung des ersteren durch die Formel $C_{16} N_2 H_{18} O_7$, die der andern durch die Formel $C_{16} N_2 H_{16} O_6 + 2AgO$ aus. In beiden ist hiernach weniger Kohlenstoff enthalten als im Orcin, und bei seiner Ueberführung in Orcein müfste hiernach eine gewisse Menge Kohlenstoff von seinen Bestandtheilen austreten. Wie früher erwähnt hat man aber hierbei kein anderes Produkt beobachtet.

Vergleicht man mit diesen Verhältnissen die Formel des Lecanorins, so ergeben sich folgende Beziehungen. In seinen Analysen des Lecanorins fand *Schunck* in 100 Theilen:

Kohlenstoff	60,25	—	60,54	—	60,76
Wasserstoff	4,51	—	4,53	—	4,45
Sauerstoff	35,24	—	34,93	—	34,79

Auch auf diese Zahlen passen zwei Formeln, von denen es ohne Kenntnifs des Atomgewichts des Lecanorins schwer seyn würde zu entscheiden, welche die richtige ist; es sind diefs die Formeln $C_{20} H_{18} O_9$ und $C_{18} H_{16} O_8$, beide geben in 100 Theilen berechnet:

C_{18}	—	60,43	C_{20}	—	60,16
H_{16}	—	4,33	H_{18}	—	4,42
O_8	—	35,24	O_9	—	35,42

Die letztere Formel erklärt auf eine, dem Anschein nach, völlig befriedigende Weise die Bildung des Orcins nach der von *Dumas* angenommenen Formel. Nimmt man in der That von den Bestandtheilen des Lecanorins die Elemente von 2 At. Kohlensäure hinweg und läfst 3 At. Wasser hinzutreten, so hat man $C_{20} H_{18} O_9 + 3 H_2 O = C_{20} H_{24} O_{12} - C_2 O_4 = C_{18} H_{24} O_8$. Die Richtigkeit der ersteren Formel hat aber *Schunck* entschieden durch die genaue Bestimmung der Kohlensäuremenge, die bei dem Uebergang des Lecanorins in Orcin von seinen Elementen austritt; in übereinstimmenden Versuchen fand er, dafs der Kohlenstoff der ausgetretenen Kohlensäure sich zu dem Kohlenstoff des Lecanorins verhält wie 1 : 9, in der Art also, dafs das letztere in Summa nicht über 18 Atome Kohlenstoff enthalten kann, woraus folgt, dafs das Orcin 16 At. Kohlenstoff enthalten mufs.

Hiernach zerlegt sich 1 At. Lecanorin	$C_{18} H_{16} O_8$	in zwei Atome Kohlensäure
	$C_2 O_4$	und in 1 Atom wasserfreies Orcin
	$C_{16} H_{16} O_4$	zu welchem die Elemente von 3 At. Wasser treten
	$H_6 O_3$	um damit 1 At. krystallisirtes Orcin zu bilden
	$C_{16} H_{22} O_7$.	

Die Bildung des Orceins erklärt sich hiernach leicht. Zu einem Atom Orcin treten 5 At. Sauerstoff und die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, um 1 At. Orcein und 5 At. Wasser zu bilden.

1 At. Orcin	$C_{16} H_{22} O_7$				
2 At. Ammoniak	H_6	N_2	=	1 At. Orcein	$C_{16} H_{18} N_2 O_7$
5 At. Sauerstoff	O_5			5 At. Wasser	H_{10} O_5
	$C_{16} H_{28} O_{12} N_2$				$C_{16} H_{28} N_2 O_{12}$

Aus der *Variolaria dealbata* erhält man nach *Robiquet* durch directe Behandlung dieser Flechte mit kochendem Alkohol eine Auflösung, welche fertig gebildetes Orcin enthält; beim Erkalten dieses heifsen Auszugs setzen sich daraus feine weifse Nadeln, in ihren Eigenschaften verschieden von dem Orcin, ab, von denen man bei weiterem Verdampfen noch mehr erhält. Dieser Körper ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, löslich in wässerigen Alkalien, ohne damit bei Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden; trocken für sich erhitzt, zerlegt er sich ohne zu schmelzen, es verflüchtigt sich hierbei eine weifse krystallinische Substanz und es bleibt viel Kohle.

Wird der weingeistige Auszug der Flechte zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, so löst dieses das Orcin auf, was man durch Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz beim Stehenlassen in gefärbten Krystallen erhält, die man durch Behandlung mit Kohle reinigt.

Nach der Ausziehung des Orcins aus dem Alkoholextract mit Wasser bleibt ein Rückstand, der sich zum grofsen Theil in Aether mit grünlicher Farbe löst. Die ätherische Auflösung giebt beim Verdampfen weifse Nadeln, die mit einer gefärbten Mutterlauge umgeben sind. Diese krystallinische Substanz, *Robiquet* nennt sie *Variolarin*, welche man durch Waschen mit Alkohol und Aether reinigt, ist ziemlich leicht in beiden Flüssigkeiten löslich, leicht schmelzbar in gelinder Wärme, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich ohne Rückstand und liefert ohne bemerkbare Zeichen von Zersetzung ein farbloses, stark und angenehm riechendes Oel, so wie eine krystallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden zu seyn scheint.

Diese beiden von *Robiquet* beobachteten Stoffe haben mit den von *Schunck* beschriebenen viele Aehnlichkeit; allein es läfst sich bei der unvollkommenen Kenntnifs, die man davon hat, kein Schlufs auf ihre Identität ziehen, so wahrscheinlich diese auch ist.

Erythrin. Als Hauptbestandtheil der *Parmelia roccella* und *Lecanora tartarea* wurden unter dem Namen *Erythrin* und *Pseudoerythrin* von *Heeren* zwei Materien beschrieben, welche die Eigenschaft mit einander theilen, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak in rothe Farbstoffe überzugehen. Diese beiden Substanzen sind neuerdings von *Kane* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, allein ohne dafs es ihm gelungen ist Licht über die Haupteigenschaften derselben zu verbreiten, was sich aus der Beschreibung seiner Versuche ergeben wird.

Heeren zieht zur Darstellung des Erythrins die Flechten mit heifsem, nicht kochendem Alkohol aus, mischt die Auflösung mit ihrem doppelten Volum Wasser, erhitzt sie zum Sieden, setzt feingepulverte Kreide hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt, filtrirt und läfst erkalten, wo das Erythrin sich als feines bräunliches Pulver absetzt, was man durch Umkristallisiren aus warmem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle weifs erhält.

Wird die Flechte mit kochendem anstatt mit heifsem Alkohol ausgezogen, und die Flüssigkeit der nemlichen Behandlung unterworfen, wie wenn man Erythrin darstellen wollte, so erhält man anstatt des Erythrins einen gefärbten Absatz von Pseudoerythrin, was in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, in grofsen farblosen Blättern und Nadeln kristallisirt, während das Erythrin stets nur ein zartes Pulver von röthlicher Farbe und kaum kristallinischem Ansehen darstellt.

Kane, welcher dem Pseudoerythrin *Heeren's* den Namen Erythrin und seinem Erythrin den Namen Erythrilin gegeben hat, erhielt aus dem heifsen alkoholischen Auszug der Flechte, nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit siedendem Wasser, aus dieser wässerigen Auflösung beim Erkalten eine Menge der Borsäure ähnliche Kristalle, welche in ihrem Verhalten und Eigenschaften identisch sind mit dem Pseudoerythrin von *Heeren*; er hält es nicht für ein Produkt der Veränderung des Erythrins, sondern das letztere für ein Gemenge mehrerer unbestimmter Körper.

Was diesen Gegenstand noch mehr verwirrt, ist die Beobachtung von *Kane*, dafs man zuweilen aus der heifsen wässerigen Auflösung des trocknen Alkoholextracts soviel Erythrin (Pseudoerythrin) in feinen Kristallen erhält, dafs die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; in andern Fällen hingegen, namentlich wenn das Kochen mit Wasser längere Zeit gedauert hat, erhält man sehr wenig Kristalle. Dafs hierbei durch die Einwirkung der Wärme und des Wassers eine wahre Zersetzung vorgeht, beweist noch der Umstand, dafs der kristallinische Brei des Erythrins (Pseudoerythrins) in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, bis zur Auflösung erhitzt, nach dem Erkalten derselben, sehr wenig Kristalle mehr liefert. Was hier aus diesen Kristallen geworden ist, wurde von *Kane* nicht untersucht.

Wenn man sich nun erinnert, dafs das Lecanorin von *Schunck* durch Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so läfst sich kaum daran zweifeln, dafs mit dem Erythrin eine ähnliche Veränderung vorgeht.

Die folgenden Methoden, deren sich *Heeren* und *Kane* zur Darstellung der von beiden beschriebenen Materien bedienten, lassen noch eine gröfsere Ungewifsheit über den Zustand, in welchem die in Farbstoffe übergehenden Bestandtheile der Flechten darin enthalten sind.

Nach *Heeren* erhält man nemlich das Erythrin am besten, wenn man die Flechten mit flüssigem Ammoniak auszieht, die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium fällt, und nach Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit diese mit Salzsäure in schwachem Ueberschufs fällt, wodurch Erythrin gefällt wird, das man wie angegeben reinigt.

Kane löst das mit kochendem Wasser behandelte Alkoholextract in verdünnter Kalilauge auf und schlägt nach dem Filtriren das Aufgelöste

mit Salzsäure wieder nieder, nimmt den ausgewaschenen Niederschlag zum zweitenmal in schwachem Ammoniak auf, vermischt die Auflösung mit einer Chlorcalciumlösung, filtrirt die Flüssigkeit von dem etwa gebildeten Niederschlag ab und fällt sie durch Salzsäure. Der neue Niederschlag, den man jetzt erhält, ist, wie erwähnt, *Kane's Erythrilin;* es stellt ein gelbes oder grünliches Pulver dar, was sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien löst; durch anhaltendes Kochen mit Wasser entsteht eine braungefärbte bittere Auflösung (Erythrilinbitter). In einer höheren Temperatur als 100° wird es zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung dieses Körpers giebt mit essigsaurem Bleioxid einen grünlichen Niederschlag.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* (Erythrin *Kane's*) kristallisirt in glänzendweifsen Blättchen, die bei 120° schmelzen; es ist kaum in kaltem, reichlich in heifsem Wasser löslich, die Auflösung in heifsem Wasser färbt sich an der Luft; in einer gesättigten wässerigen Auflösung gekocht schmilzt das Pseudoerythrin zu einem Oeltropfen, der beim Erstarren bei Berührung in Blätter zerfällt; es ist löslich in 5 Theilen 60procentigem Weingeist, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten, die Auflösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische Lösung nimmt nach und nach eine weinrothe Farbe an.

Trocken erhitzt wird es zersetzt, die ammoniakalische Lösung giebt mit löslichen Bleisalzen einen weifsen Niederschlag.

Das nach *Heeren's* Verfahren dargestellte Erythrin schmilzt über 100° erhitzt, es löst sich in 2,29 Th. siedendem und in 22½ Th. kaltem Weingeist von 89 pCt. Beim Kochen mit Alkohol wird es in Pseudoerythrin verwandelt; es unterscheidet sich von den Substanzen, welche *Kane* beschreibt, durch seine Unlöslichkeit in Aether und durch seine Löslichkeit in siedendem (170 Theilen) Wasser; es löst sich in Alkalien und in Ammoniak und setzt sich aus letzterem beim Verdunsten in Kristallen wieder ab. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus eine bitterschmeckende Substanz, die nach und nach in rothen Farbstoff übergeht. Aus dem Erythrin erhält man nach *Heeren* den rothen Farbstoff, wenn es, in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt wird; schon nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit gelb, nach 24 Stunden nimmt sie die Farbe des rothen Burgunderweins an. Verdunstet man die weinrothe Flüssigkeit, bis sie anfängt trüb zu werden, setzt ihr nun gepulvertes kohlensaures Ammoniak zu, so entsteht (was auch durch andere Salze, wie Kochsalz, Salmiak, bewirkt werden kann) ein Niederschlag, welcher trocken kastanienbraun ist, beim Reiben gelb wird und Metallglanz annimmt. Dieser Körper ist weder in Wasser noch Ammoniak löslich, was eine Aenderung des Zustandes anzeigt, in dem es in der ursprünglichen Auflösung vorhanden war, leicht löslich aber in fixen kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. In Alkohol löst er sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe; zur Trockne abgedampft und mit Ammoniak behandelt hinterläfst dieses eine gelbe Substanz und es löst sich ein violettrother Farbstoff auf, der nach dem Verdampfen des Ammoniaks als rothes, in Wasser wenig, leicht in Alkalien mit prächtig violetter Farbe lösliches Pulver zurückbleibt. In Aether ist der Farbstoff unlöslich. Schwefelwasserstoff entfärbt seine ammoniakalische Lösung, die Farbe erscheint beim Kochen wieder.

Durch Sieden mit kohlensaurer Ammoniaklösung wird das Erythrin rasch in braunes Erythrinbitter verwandelt, was man beim Abdampfen als eine braune, in Wasser und Alkohol leichtlösliche, nicht kristallinische Masse erhält. Die braune Farbe ist zufällig, sie erscheint nicht, wenn bei der Darstellung des Erythrinbitters die Luft vollkommen abgehalten wurde; das Erythrinbitter enthält kein Ammoniak und geht in Berührung mit Luft und Ammoniak ebenfalls in Flechtenroth über.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* unterscheidet sich nach ihm wesentlich von seinem Erythrin dadurch, dafs es nicht gelingt, Erythrinbitter daraus

darzustellen, in der Art also, dafs sein Uebergang in den rothen Farbstoff vor sich geht ohne Bildung dieser Zwischenverbindung.

Kane im Gegensatz zu *Heeren's* Angabe erhält aus *Heeren's* Pseudoerythrin, was er Erythrin nennt, durch blofses Stehenlassen seiner heifsen wässerigen Auflösung an der Luft reines Erythrinbitter, was nach ihm einen süfsen und bittern Geschmack besitzt. Nach *Heeren* wird das Erythrinbitter ohne Zutritt der Luft, nach *Kane* durch eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft gebildet.

Das Erythrinbitter *Kane's* (Amarythrin) wird in seiner wässerigen Auflösung nach und nach, an der Luft stehend, kristallinisch; es entsteht hierdurch ein neuer Körper, das *Telerythrin*.

Die Zusammensetzung der von *Kane* untersuchten Materien ist folgende:

	Pseudoerythrin (*Heeren's*). analysirt von *J. L.*		Erythrin (*Kane's*).		Erythrilin.
Kohlenstoff	60,810	—	61,19 — 61,16	—	67,83 — 67,06
Wasserstoff	6,334	—	6,20 — 6,31	—	8,13 — 8,37
Sauerstoff	32,856	—	32,61 — 32,53	—	24,04 — 24,57

	Telerythrin.
Kohlenstoff	44,79 — 45,35
Wasserstoff	3,78 — 3,67
Sauerstoff	51,43 — 50,98

Kane entwickelt aus diesen Zahlen folgende Formeln:

Erythrilin	$C_{22}\ H_{32}\ O_6$
Erythrin	$C_{22}\ H_{26}\ O_9$
Amarythrin	$C_{22}\ H_{26}\ O_{14}$ in der Bleiverbindung.
Telerythrin	$C_{22}\ H_{20}\ O_{19}$.

Die Behandlung des alkoholischen oder ammoniakalischen Auszugs der Flechte mit einer Auflösung von Chlorcalcium nach dem Verfahren von *Heeren* hat den Zweck, eine den fetten Säuren ähnliche Substanz zu entfernen, welche *Heeren Roccellsäure* nennt. (Siehe Seite 335.)

Orseille, Persio, Lackmus.

Diese drei im Handel vorkommenden Farbmaterialien werden aus verschiedenen Flechtenarten durch Fäulnifs bei Gegenwart von Ammoniak, oder von Ammoniak und fixen alkalischen Basen dargestellt.

Die vorzüglichste Sorte Orseille (*Orseille des canaries, des iles*) bereitet man aus der *Roccella tinctoria*, die auf den Klippen der canarischen Inseln, den Azoren, von Corsica und Sardinien häufig vorkommen; die andern Sorten werden aus der *Variolaria orcina, dealbata, Lecanora tartarea* etc. gewonnen.

Die Flechten werden, von Steinen und Erde gereinigt, aufs feinste auf Mühlen zu einem dünnen Brei gemahlen, und mit gefaultem Urin befeuchtet mehrere Wochen lang der Luft ausgesetzt. Zu den feinsten Sorten wendet man destillirten Urin oder geradezu eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak an. Nach 25—30 Tagen, während welcher Zeit man das Befeuchten mit Ammoniak häufig wiederholt hat, erhält man eine tief purpurrothe Flüssigkeit und einen Brei von derselben Farbe. Bei Anwendung von Urin wird zur Zersetzung der gebildeten nicht flüchtigen Ammoniaksalze Kalkhydrat zugesetzt. Die erhaltene Farbe kommt als ein mehr oder wenig consistenter Brei, als Orseille, in den Handel.

Wenn man die Flechten (*Roccella tinctoria*) anstatt mit Ammoniak allein, mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Ammoniak der Luft aussetzt, so entsteht zuerst eine rothe, später tief blaue Farbe; der gebildete blaue Brei wird durch Gyps, Kreide etc. verdickt, in Würfel geformt und als *Lackmus* in den Handel gebracht. *Persio*, ein der Orseille

ähnliches Farbmaterial, wird wie diese aus *Lecanora tartarea* vorzüglich in England dargestellt.

Die in England vorkommende Orseille enthält nach *Kane* zwei Farbstoffe, der eine ist Betaorcein, der andere wird von ihm mit Alphaorcein bezeichnet. Das Betaorcein ist, der Analyse des Orceins von *Dumas* entgegen, nach der Formel $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_8$, das Alphaorcein $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_5$ zusammengesetzt. Beide unterscheiden sich also lediglich durch den Sauerstoffgehalt. Das Betaorcein wird nach *Kane* aus seiner gesättigten wässerigen, so wie aus seiner alkalischen Lösung durch Kochsalz und andere Salze, ähnlich wie eine Seife abgeschieden. Einen dritten Farbstoff bezeichnet *Kane* mit *Erythroleinsäure;* er ist ölartig, halbflüssig, roth, unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Formel $C_{26}\ H_{44}\ O_8$ stimmt am besten mit der Analyse überein. Da die Formeln der in den Flechten aufgefundenen farblosen Stoffe, durch deren Veränderung die gefärbten neuen Verbindungen gebildet werden, einer Bestätigung bedürfen, so ist vorläufig die Entwickelung der Bildungsweise der letzteren aus *Kane's* Erythrin, Erythrilin, als zweifelhaft anzusehen.

Das Lackmus, welches auf eine ähnliche Weise wie die Orseille aus gewissen Flechten dargestellt wird, enthält nach *Kane* vier bestimmt von einander verschiedene Stoffe. Wird es mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein rother Rückstand, den man mit kochendem Alkohol auszieht. Die alkoholische Auflösung giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Aether *Erythrolein* und *Erythrolitmin* auszieht. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich Erythrolein als ölartige Flüssigkeit ab, das Erythrolitmin bleibt gelöst und wird bei weiterem Verdampfen erhalten. Das mit Aether behandelte Alkoholextract ist braunroth, Ammoniak löst daraus *Azolitmin* auf, was nach dem Verdampfen durch Behandlung mit einer Säure alles Ammoniak abgiebt.

Das mit siedendem Wasser behandelte Lackmus giebt an dieses einen blauen Farbstoff ab, der seine Löslichkeit dem Ammoniak verdankt. Die wässerige Auflösung abgedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen, hinterläfst *Spaniolitmin.*

Das Erythrolein ist bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, in Aether, Alkohol und wässerigen Alkalien leicht mit rother oder Purpurfarbe löslich, sehr wenig löslich in Wasser, zersetzbar in der Hitze, seine Formel ist $C_{26}\ H_{44}\ O_4$. (*Kane.*)

Das Erythrolitmin ist roth, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der siedenden alkoholischen Auflösung erhält man es nach dem Erkalten als körniges krystallinisches Pulver. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, mit Ammoniak bildet es eine blaue unlösliche Verbindung; seine Formel ist $C_{26}\ H_{46}\ O_{13}$. (*Kane.*)

Das Azolitmin ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leichter in Alkalien; es ist der Hauptbestandtheil des blauen Lackmus; es enthält 49 — 50 pCt. Kohlenstoff, 5,35 — 5,52 Wasserstoff, ferner Stickstoff, der nicht bestimmt wurde.

Das Spaniolitmin enthält keinen Stickstoff, für seine Zusammensetzung giebt *Kane* die Formel $C_{18}\ H_{14}\ O_{16}$.

Wenn man nach *A. Gélis* Lackmus in Kuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge auszieht, die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, so hat man ein Gemenge von Schwefelblei und drei in ihrem Verhalten gegen Alkohol, Aether und Wasser von einander abweichende Farbstoffe, welche man durch Behandlung mit schwacher Ammoniakflüssigkeit von dem Schwefelblei trennt. Die ammoniakalische Auflösung ist blau, mit Essigsäure vermischt fallen die drei Farbstoffe in Gestalt eines höchst feinen rothen Pulvers vereinigt nieder, welches frei von der zur Fällung angewandten Säure ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether,

so färbt sich dieser orange und hinterläfst beim Verdampfen einen Rückstand von glänzendrother Farbe, in welchem man feine nadelförmige Krystalle bemerkt, die ihm ein sammtartiges Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Aether löst Alkohol einen zweiten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, diefs ist der Hauptbestandtheil des Lackmus. Nach der Behandlung mit Alkohol bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher nach dem Verbrennen einen Aschenrückstand hinterläfst, er löst sich in Alkalien und verbindet sich mit diesen, wie die beiden andern Farbstoffe, zu blauen Verbindungen. Diese drei Substanzen geben bei trockner Destillation ammoniakhaltige Produkte.

Nach *Peretti* ist der eigentliche Farbstoff des Lackmus roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart des Ammoniaks; diese Meinung wird von *Kane* getheilt. Durch desoxidirende Mittel, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc., verlieren die in dem Lackmus und der Orseille enthaltenen Farbstoffe ihre Farbe, bei Luftzutritt nehmen sie sie wieder an.

Löst man Alphaorcein in Ammoniak und läfst die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse mit Zink in Berührung, so entfärbt sie sich vollkommen, mit Ammoniak im Ueberschufs erhält man daraus einen weifsen Niederschlag, der an der Luft violett, zuletzt purpurroth wird. In luftleerem Raume getrocknet ist seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_6 + 3ZnO + 4aq$ ausdrückbar (*Kane*); die correspondirende Verbindung des Betaorceins enthält $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_8 + 3ZnO + 4aq$. Das Betaorcein *Kane's* wird durch Chlor zersetzt, ebenso das Azo- und Erythrolitmin; die neuen Verbindungen enthalten Chlor, wodurch eine gewisse Quantität Wasserstoff ersetzt wird. In keiner der von *Kane* untersuchten Flechten liefs sich Orcin auffinden.

Phloridzein. Unter diesem Namen hat *Stass* einen rothen Farbstoff beschrieben, welcher durch die Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff aus Phloridzin in einer ähnlichen Weise wie das Pigment der Orseille und Lackmus-Flechten entsteht.

Das *Phloridzein* wird am besten erhalten, wenn man das Phloridzin feucht und auf mehrere flache Schalen vertheilt unter eine Glocke bringt, worunter sich zugleich die Lösung eines Ammoniaksalzes befindet, aus der man durch hineingeworfenes Kalihydrat nach Belieben Ammoniakgas entwickeln kann. Nach mehrtägiger Einwirkung ist das Phloridzin in einen dunkelblauen Syrup verwandelt. Diesen bringt man im leeren Raum über Schwefelsäure, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, löst ihn dann in etwas Wasser und giefst die Flüssigkeit in viel Alkohol, wodurch das Phloridzeinammoniak als schön blaues Pulver gefällt wird. Man kocht es mit absolutem Alkohol aus, löst es in möglichst wenig Wasser und fällt es daraus durch mit Essigsäure sauergemachtem Alkohol, von dem man nicht mehr zusetzen darf, als gerade zur Fällung nöthig ist, und wascht den erhaltenen rothen Niederschlag alsdann mit absolutem Alkohol gut aus. Das Phloridzein ist nach der Formel $C_{42}\ H_{38}\ N_4\ O_{26}$ zusammengesetzt. Es entsteht aus dem Phloridzin, indem dieses 2 Aeq. Ammoniak und 8 At. Sauerstoff aufnimmt, während 6 At. Wasser aus der Verbindung austreten. Es ist roth, fest, unkristallisirbar, schwach bitter schmeckend, nicht schmelzbar und nicht flüchtig ohne Zersetzung. Kochendes Wasser löst es mit rother Farbe. Alkohol, Holzgeist und Aether lösen kaum Spuren davon. Chlor zersetzt es augenblicklich. Auch durch Alkalien wird es zersetzt. — Der aus dem blauen Syrup durch Alkohol gefällte Niederschlag ist die Ammoniakverbindung des Phloridzeins, welche 1 Aeq. Ammoniumoxid enthält. Sie ist blau, unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether; in der Wärme verliert sie Wasser und Ammoniak; Säuren schlagen aus der wässerigen Lösung das Phloridzein nieder, welches in concentrirten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, mit blutrother Farbe löslich ist. Desoxidirende Materien entfärben es, Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxidul nimmt der Lösung die Farbe, die sich durch Absorbtion von Sauerstoff an der Luft schnell

wieder herstellt. Thonerdehydrat verbindet sich mit dem Phloridzein zu einem blauen Körper unter Abscheidung von Ammoniak. Salpetersaures Silberoxid und basisch essigsaures Bleioxid fällen die Ammoniakverbindung mit blauer Farbe; die Silberoxidverbindung wird durch Wasser zersetzt; in der Bleioxidverbindung ist 1 Aeq. Ammoniumoxid durch 1 At. Bleioxid ersetzt.

Als Nachtrag zu Phloridzein folgen einige neuere Beobachtungen über das Phloridzin von *Stass*.

Phloridzin. (Seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 91.) Neuerdings hat *Stass* eine Untersuchung des Phloridzins, seiner Verbindungen und Zersetzungsprodukte geliefert. Die von ihm berechneten Formeln verlangen mehrere unzulässige Annahmen, die wegfallen, wenn man für das kristallisirte Phloridzin die Formel $C_{42}\,H_{46}\,O_{18} + 6aq$ annimmt. Alle erhaltenen analytischen Resultate lassen sich zwanglos aus dieser Formel ableiten. Bei 100° verliert das Phloridzin 4 At. Wasser. Wird seine kochende Lösung mit Bleizucker gefällt, so erhält man ein Salz, in dem die 6 At. Wasser des kristallisirten Phloridzins durch 6 At. Bleioxid ersetzt sind. Wird die Lösung bei niedrigerer Temperatur gefällt, so enthält das Salz wechselnde Mengen von Bleioxid. — Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Iodwasserstoffsäure und Kleesäure lösen das Phloridzin in der Kälte unverändert auf; bei längerer Berührung damit oder beim Erwärmen zersetzt es sich in Traubenzucker und in eine als kristallinischer Niederschlag sich ausscheidende Substanz, *Phloretin* genannt. Salpetersäure und Chromsäure erzeugen andere Zersetzungsprodukte.

Das *Phloretin*, durch den Einfluss verdünnter Säuren auf das Phloridzin gebildet, ist weiss, kristallinisch, von süfslichem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser und Aether, in jedem Verhältnifs in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich und daraus in glänzenden Körnern kristallisirend. Es verliert selbst bei 160° kein Wasser, bei 180° schmilzt es, weiter erhitzt zersetzt es sich. Von concentrirten Säuren wird es unverändert gelöst, durch Salpetersäure in einen rothen Körper verwandelt, der mit dem aus Phloridzin durch Einwirkung dieser Säure gebildeten identisch ist und später unter dem Namen *Phloretinsäure* beschrieben wird. Mit trocknem Ammoniakgas behandelt schmilzt es, nimmt 14 Procent davon auf und erstarrt wieder zu einer unkristallinischen Substanz, die an der Luft das Ammoniak allmählig verliert. Die Ammoniakverbindung giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{30}\,H_{30}\,O_{10}$ ausgedrückt. Addirt man hierzu die Elemente von 1 Atom Traubenzucker $C_{12}\,H_{28}\,O_{14}$, so hat man $C_{42}\,H_{58}\,O_{24}$, diefs ist die Formel des Phloridzins, mit seinem Kristallwassergehalt.

Phloretinsäure bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *Phloridzin* und *Phloretin*. Sie wird in Alkali gelöst, durch eine Säure daraus gefällt und gut ausgewaschen. Sie ist flohfarben, unkristallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgenommen, durch concentrirte Salpetersäure allmählig in Kleesäure und Kohlenstickstoffsäure (?) verwandelt. Bei 150° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Stickoxid. Ihre Zusammensetzung kann mit grofser Wahrscheinlichkeit entweder durch die Formel $C_{30}\,H_{24}\,N_2\,O_{15}$ oder $C_{24}\,H_{18}\,N_2\,O_{12}$ ausgedrückt werden, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen. — Das kristallisirte Phloridzin absorbirt 10—12 pCt. Ammoniakgas. Die Verbindung absorbirt in feuchter Luft viel Sauerstoff, indem sie von hellgelb in orange, purpurroth und blau übergeht, dann aber durch dieselben Agentien leicht weiter zersetzt wird. Der blaue Körper ist die Ammoniakverbindung eines neuen, *Phloridzein* genannten Körpers. (Siehe oben.)

Indigo, blauer.

Formel: $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_2$. *(W. Crum, Dumas, Erdmann.)*

§. 206. Zur Darstellung eines reinen Indigo wird der im Handel vorkommende Indigo fein gepulvert, in einem wohlverschlossenen Gefäfse mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser (5 Indig, 10 Eisenvitriol, 15 Kalkhydrat und 60 Wasser) mehrere Tage sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen, mit verdünnter Salzsäure gemischt, der erhaltene Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol, bis dieser farblos oder blaugefärbt durchgeht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. (Anstatt der Mischung von Eisenvitriol und Kalk bedient man sich mit gröfserem Vortheil noch einer schwachen Natronlauge [1 Th. Natron auf 20 Th. Wasser], in der man ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker gelöst hat.)

Reiner Indigo stellt ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure, verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich ist. In kleinen Mengen auf ein schwach glühendes Platinblech geworfen verflüchtigt er sich in purpurfarbenen Dämpfen ohne Rückstand von Kohle, in gröfseren Massen erhitzt condensiren sich diese Dämpfe auf der Oberfläche des Pulvers zu tiefdunkelblauen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, die sich als kristallinisches Netzwerk leicht von dem darunter liegenden verkohlten Theile abnehmen lassen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich reiner Indigo mit tief dunkelblauer Farbe; mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet er sich zu einer purpurrothen Masse, die sich ohne Erhitzung mit blauer Farbe in Wasser löst. Durch Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, durch Chlor und Brom erleidet er eine Veränderung, er färbt sich gelb und es entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die sich mit gelber Farbe in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wird er ebenfalls verändert; beim Zusammenbringen mit desoxidirenden Materien, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, Eisenoxidul, Zinn- und Manganoxidul bei Gegenwart einer löslichen alkalischen Basis, verliert er seine blaue Farbe und löst sich in der alkalischen Flüssigkeit völlig auf; dieselbe Veränderung erfährt er durch eine alkalische Auflösung von Traubenzucker; in letzterem Fall findet sich, nach der Ausfällung des gelösten Indigo's mit Salzsäure, in der sauren Flüssigkeit eine gewisse Menge Ameisensäure. In diesen Fällen entsteht *weifser Indigo (desoxidirter Indigo)*.

Weifser Indigo.

Formel: $C_{16}\,N_2\,H_{12}\,O_2$.

Zur Darstellung des weifsen Indigo wendet man dasselbe Verfahren an wie zur Gewinnung des reinen blauen Indigo's aus dem käuflichen Indig, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man die Auflösung des weifsen Indigo's in der alkalischen Flüssigkeit, bei und nach der Fällung mit Salzsäure, aufs sorgfältigste vor aller Berührung mit der Luft schützt. Man wascht den erhaltenen Niederschlag mit ausgekochtem kaltem Wasser, oder im Anfange mit verdünnter schwefliger Säure, auf einem Filter so rasch als

möglich aus, bringt die feuchte Masse mit dem Filter auf einem trockenen Ziegelstein unter die Glocke einer Luftpumpe und läfst sie im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Man erhält eine compacte Masse, aufserhalb von blauer, innerhalb von grauer oder graublauer Farbe, die letztere stellt den weifsen Indigo dar, von dem man den blaugefärbten Theil durch Abschaben trennt.

Der frisch gefällte Niederschlag des weifsen Indigo erscheint in schmutzig weifsen dicken Flocken, welche im Sonnenlichte glänzend sind und eine kristallinische Beschaffenheit zeigen. Der weifse Indigo ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, ohne ihre Reaction aufzuheben. In Alkohol und Aether ist er mit gelber Farbe löslich.

Frischgefällter weifser Indigo färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch blau, purpurfarben. In trocknem Zustande verwandelt er sich langsamer, wiewohl nach einigen Tagen völlig, in blauen Indigo. Alle Auflösungen des weifsen Indigo's lassen bei Berührung mit Luft den aufgelösten Indigo als dunkelblaues Pulver fallen.

Die Auflösungen des weifsen Indigo's in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb; Metallauflösungen werden davon gefällt, die Niederschläge, wenn sie an und für sich nicht blau sind, werden an der Luft blau. Manche davon, wie der Blei- und Silberniederschlag, geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe. Die mit Eisenoxidul-, Zinnoxidul- und Bleioxidsalzen entstandenen Niederschläge sind weifs, die Verbindungen mit Kobaltoxidul und Manganoxidul grün; Kupferoxidsalze, so wie Eisenoxidsalze werden zu Oxidulsalzen unter Fällung von blauem Indigo reducirt. (*Berzelius.*)

Nach *Runge* giebt eine alkalische Auflösung von weifsem Indigo mit Eisenoxid- und Kupferoxidsalzen Niederschläge, welche, trocken erhitzt, das erstere ein grünes, das andere ein gelbes kristallinisches Sublimat liefern; das Indigsilberoxid liefert auf demselben Wege orangegelbe, das Indigquecksilberoxid grasgrüne Kristalle. Diese Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Ueber die Zusammensetzung des blauen und weifsen Indigo.

Die ersten zuverlässigen Analysen des blauen Indigo sind von *Walter Crum;* sie wurden von *Dumas* bestätigt, welcher die Formel $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_2$ dafür aufstellte. Spätere Analysen von *Erdmann* haben die Richtigkeit dieser Formel aufser allem Zweifel gestellt.

Was die Zusammensetzung des weifsen Indigo's betrifft, so scheint aus der Untersuchung von *Dumas* hervorzugehen, dafs derselbe von dem blauen nur insofern abweicht, als er ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält. Man betrachtete früher den weifsen und blauen Indigo als zwei Oxide des nemlichen Radikals, verschieden in ihrem Sauerstoffgehalte, und die Entstehung des farblosen Indigs durch Materien, welche eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, erklärte sich leicht durch eine Sauerstoffentziehung. Nach der Analyse des weifsen Indigo von *Dumas* ist, wie erwähnt, sein Sauerstoffgehalt nicht kleiner als wie der des blauen, und die Ansichten, die man über die Constitution beider hegen kann, hängen von der Entscheidung der Frage ab, in welcher Form der Wasserstoff in dem weifsen Indigo enthalten ist. Dieser Wasserstoff ist entweder darin in der Form von Wasser, oder in einer ähnlichen Weise darin vorhanden wie im Bittermandelöl. Nimmt man den Wasserstoff in der Form von Wasser darin an, so ist

blauer Indigo $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_2$
weifser Indigo $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O + H_2O$;

es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxids, ähnlich wie das Manganoxidulhydrat, was sein Wasser abgiebt, indem es in eine höhere Oxidationsstufe, in eine Art von Hyperoxid, übergeht.

Nach der andern Ansicht ist der blaue Indigo ähnlich dem Benzil, und der weifse dem Benzoin:

blauer Indigo	$C_{16} N_2 H_{10} O_2$	Benzil	$C_{14} H_{10} O_2$
weifser Indigo	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 + H_2$	Benzoin	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$

Beide sind sich darin ähnlich, dafs der Wasserstoff durch oxidirende Materien ohne Ersatz hinweggenommen werden kann; diese Hinwegnahme erfolgt bei dem Benzil durch Salpetersäure, Chlor etc., bei dem weifsen Indigo durch den Contact mit Luft und andern sauerstoffhaltigen Körpern, die auf den neugebildeten blauen Indigo keine zersetzende Wirkung äufsern.

Das Verhalten des blauen Indigo's zu Traubenzucker bei Gegenwart von Alkalien scheint der ersteren Ansicht das Uebergewicht zu geben. Es ist erwähnt worden, dafs beim Zusammenbringen dieser drei Substanzen ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht, während der blaue Indigo zu weifsem Indig wird. Wenn man nun den letzteren als die Wasserstoffverbindung des blauen betrachtet, so müfste hier nothwendig Wasser zersetzt worden seyn, durch dessen Sauerstoff der Wasserstoff des Zuckers hinweggenommen und Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden würde. Auf der einen Seite hätte man also eine Wasserzerlegung anzunehmen, auf der andern eine Wasserbildung. Der Sauerstoff des Wassers würde seinen Wasserstoff abgeben, um mit dem Wasserstoff des Zuckers wieder Wasser zu bilden. Dieſs ist nicht wahrscheinlich.

Wir kennen aber den weifsen Indigo als einen Körper, welcher fähig ist, mit Oxiden in Verbindung zu treten, und es ist der Analogie angemessen, anzunehmen, dafs bei seiner Trennung von den Alkalien ein Aequivalent des Metalloxids ersetzt wird durch ein Aequivalent Wasser.

Hiernach wäre also der weifse Indigo ein Hydrat eines Oxides, welches 1 At. Sauerstoff weniger enthält wie der blaue Indigo.

Vergleichen wir die Formel der beiden Indigo's mit den Formeln des Alloxans und Alloxantins, so finden wir in diesen beiden Körpern ganz das Verhalten des weifsen und blauen Indigo's wieder, und kaum läfst sich ein Zweifel darüber hegen, dafs blauer Indigo und Alloxan, und weifser Indigo und Alloxantin in ihrer Constitution ähnlich sind.

Alloxan ist	$C_8 N_4 H_8 O_8$	Alloxantin	$C_8 N_4 H_{10} O_8$
Blauer Indigo	$C_{16} N_2 H_{10} O_2$	Weifser Indigo	$C_{16} N_2 H_{12} O_2$

In dem Alloxantin haben wir 1 Aeq. Wasserstoff mehr wie im Alloxan, und da das letztere nachweisbar ein Hydrat ist, so ist kein Grund vorhanden die Existenz von fertig gebildetem Wasser in dem Alloxantin zu läugnen.

Hydrate von Wasserstoffverbindungen (ein Hydrat von Bittermandelöl und ähnlichen Körpern) sind aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Nichtsdestoweniger verdient die Ansicht von *Dumas* Beachtung, da wir in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit organischen Salzbasen (welche sich nicht als Oxide betrachten lassen) Wasserstoffverbindungen besitzen, welche eine gewisse Menge Kristallwasser in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Der blaue Indigo enthält zuletzt die Elemente von Cyan und Benzoyl oder Benzil, (es ist bekannt, dafs das Benzil mit kaustischen Alkalien eine indigblaue Auflösung bildet, die sich beim Erwärmen entfärbt). Wenn wir uns das Benzil vereinigt denken mit einem Aequivalent Cyan, so haben wir alle Elemente des Indigo's.

$$\text{Benzil } C_{14} H_{10} O_2 + C_2 N_2 = C_{16} N_2 H_{10} O_2 = \text{blauer Indigo.}$$

Indig-Schwefelsäuren.

Es ist erwähnt worden, dafs wasserfreie Schwefelsäure sich mit Indigo zu einer purpurrothen Masse vereinigt, die sich in Wasser ohne Erhitzung zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst. Rauchendes Vitriolöl löst den fünften Theil seines Gewichts gewöhnlichen Indigo unter Erwärmung nach 24 Stunden vollkommen auf; diese Flüssigkeit mischt sich mit Wasser

unter starker Erhitzung, ohne einen unlöslichen Rückstand zu lassen. Bringt man reinen feingepulverten blauen Indigo mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, die man vor ihrer Anwendung einige Minuten im Sieden erhalten und wieder erkalten gelassen hat, oder 1 Theil eines feinen käuflichen Indigs mit 8 Th. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erfolgt nach einigen Tagen in gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 50 bis 60° eine vollkommene Lösung; sie ist tief blau und läfst sich meistens ohne Absatz mit Wasser mischen. Nimmt man auf einen Theil reinen Indigo nur 8—10 Theile Schwefelsäure, so bleibt in allen Fällen ein purpurrothes Pulver, was in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in reinem Wasser, beim fortgesetzten Waschen, eine klare dunkelblaue Auflösung bildet.

Was die Schwefelsäure in der blauen Auflösung enthält ist *Indigschwefelsäure*, der in Säuren unlösliche purpurrothe Absatz ist *Purpurschwefelsäure*. Beide sind Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigo, der durch die Berührung mit dieser Säure eine Veränderung erlitten hat. *Walter Crum*, welcher diese Verbindungen zuerst einer Untersuchung unterwarf, beobachtete, dafs die Indigschwefelsäure, mit einem Alkali gesättigt, einen blauen Niederschlag gab (*blauer Carmin*), der in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, in reinem Wasser leicht löslich war; er fand ferner, dafs die blaue Auflösung der Purpurschwefelsäure in Wasser sich gegen die Salze der alkalischen Basen ganz gleich verhielt, nur war der Niederschlag nicht blau, sondern purpurroth; er hielt ihn für identisch mit dem purpurrothen Körper, der beim Verdünnen der Indiglösung ungelöst zurückblieb. Den ersteren Körper bezeichnete er mit *Cœrulin*, den andern mit *Phoenicin* (*Indigpurpur; Berzelius*). *Berzelius* zeigte später, dafs beide Substanzen Verbindungen sind von verändertem Indigo mit Schwefelsäure, die sich mit alkalischen Basen zu leicht in reinem Wasser löslichen, aber in salzhaltenden Flüssigkeiten unlöslichen Salzen verbinden; woher es denn kommt, dafs blaue und purpurrothe Niederschläge durch Salze mit alkalischer Basis aus ihren wässerigen oder sauren Auflösungen erhalten werden. Legt man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung reine Wolle oder Wollenzeug, so färbt sich dieses blau und die Auflösung wird farblos. Die Farbe läfst sich der Wolle weder durch Wasser noch durch Alkohol, leicht aber durch kohlensaures Ammoniak entziehen. Verdampft man die erhaltene blaue Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so trennt er sich in zwei Ammoniaksalze, von denen das eine ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol lösliche enthält (nach *Berzelius*) indigblauunterschwefelsaures, das darin unlösliche Ammoniaksalz indigblauschwefelsaures Ammoniak. Beide lösen sich leicht in Wasser und geben, das erstere mit basischem, das andere mit neutralem essigsaurem Bleioxid blaue Niederschläge, die, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in Schwefelblei und in lösliche *Indigunterschwefelsäure* oder *Indigschwefelsäure* zerlegt werden.

Frisch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt, sind die abgeschiedenen Indigschwefelsäuren schwach gelblich oder farblos und geben, im luftleeren Raume über Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure abgedampft, dunkelgelbe zähe Massen, die an der Luft schmutziggrün und zuletzt blau werden. An freier Luft bei 50° abgedampft färben sie sich rasch und hinterlassen blaue, an der Luft feucht werdende Massen von Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure. Diese beiden Säuren sind leicht löslich in Alkohol, sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel, bei Berührung mit Zink oder Eisen, ohne Gasentwickelung farblos; es entstehen in letzterem Fall Zink- oder Eisenoxidulsalze dieser Säuren, welche an der Luft mit grofser Schnelligkeit Sauerstoff anziehen, wodurch die ursprüngliche blaue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die beiden Indigschwefelsäuren bilden mit Basen eine Reihe von Salzen, von denen sich die Verbindungen mit alkalischen Basen durch ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten auszeichnen. Wenn die mit

Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung von der Purpurschwefelsäure abfiltrirt und mit einem löslichen Kalisalze (Salpeter ausgenommen, durch den die Farbe zerstört wird), essigsaurem, kohlensaurem Kali, gesättigt wird, so schlägt sich schwefelsaures und indigschwefelsaures Kali in Gestalt eines aufgequollenen blauen Pulvers nieder. Wird es auf einem Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt sich dunkelblau zu färben, sodann in Wasser vertheilt, dieses zum zweitenmale mit essigsaurem Kali gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Kali als Beimischung des blauen Niederschlags nachweisen läfst, zuletzt der feuchte Brei mit Alkohol vollständig ausgewaschen, so nimmt dieser das essigsaure Kali hinweg und es bleibt reines indigblauschwefelsaures Kali zurück.

Dieser Niederschlag ist es, der in Deutschland *blauer Carmin*, in Frankreich mit löslichem Indigo (*Indigo soluble*) bezeichnet wird.

Aus einer kochendheifsen verdünnten Auflösung des obenerwähnten Kalisalzes, die man mit einer Auflösung von Chlorbarium mischt, erhält man nach dem Filtriren eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Art von Gallerte, welche leicht auszuwaschen ist, gesteht. (*Dumas.*) Dieser Niederschlag enthält stets eine gewisse Menge Kali. (*Dumas.*)

Die indigblauunterschwefelsauren Salze unterscheiden sich von den indigblauschwefelsauren durch ihre bei weitem gröfsere Löslichkeit in Wasser. Namentlich sind die Baryt- und Bleisalze der Indigblauunterschwefelsäure leicht in Wasser löslich, ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher erforscht.

Die löslichen indigblauschwefelsauren Salze erleiden in Berührung mit überschüssigen kaustischen Alkalien eine Veränderung, welche derjenigen wahrscheinlich ähnlich ist, die der blaue Indigo, mit denselben Körpern behandelt, in höherer Temperatur erfährt. (Siehe Zersetzungsprodukte des blauen Indigo's durch kaustische Alkalien.)

Indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst, färbt sich beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefäfse grün, und wird bei diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau; längere Zeit erwärmt nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfarbe an, während sich beim Erkalten ein braungefärbter Kalkniederschlag bildet.

Geschieht diese Behandlung bei Zutritt der Luft, so durchläuft die Lösung alle Farben von grün, purpurroth, hochroth und nimmt zuletzt eine rein gelbe Farbe an. Diese Farben entsprechen drei von einander verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche saure Eigenschaften besitzen und mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn die kalkhaltigen Flüssigkeiten durch Kohlensäure vom Kalke befreit und zur Trockne abgedampft werden.

Die purpurrothe Flüssigkeit giebt einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol, welcher sich damit gelb färbt, in Wasser wieder mit purpurrother Farbe löslich ist. Diese Auflösung bildet mit neutralem essigsaurem Bleioxid einen braunrothen Niederschlag, aus welchem mit Schwefelwasserstoff eine mit Purpurfarbe in Wasser lösliche Säure abgeschieden wird. *Berzelius* bezeichnet sie mit *Purpurinschwefelsäure*. Die mit neutralem essigsaurem Bleioxid gefällte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen zweiten Niederschlag von grauer Farbe.

Sucht man bei Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's, durch beschränkten Zutritt der Luft, den Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit hochroth erscheint, und behandelt sie auf gleiche Weise, so erhält man bei Digestion der durch Abdampfen gewonnenen dunkelbraunen, ins Grüne ziehenden Masse mit Alkohol eine gelbe Auflösung und einen rothen Rückstand, der sich mit schön rother Farbe in Wasser löst.

Die gelbe alkoholische Auflösung enthält eine kristallisirbare gelbe Säure, die man, an Bleioxid gebunden, beim Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxid und durch Zersetzung des gebildeten citrongelben Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhält. *Berzelius* nennt sie *Flavinschwefelsäure*.

Die wässerige schön rothe Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird durch Bleiessig blafsroth niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff scheidet aus diesem Niederschlag eine rothe, nach dem Verdunsten extractähnliche Säure, aus welcher Alkohol eine rothgelbe Säure (*Berzelius Fulvinschwefelsäure*) auszieht, während eine rothe nicht kristallinische Masse von sauren Eigenschaften zurückbleibt, die *Berzelius Rufinschwefelsäure* nennt. Alle diese Produkte bedürfen einer genauern Untersuchung.

Alle indigschwefelsauren Salze lösen sich in Aetzkalilauge in der Kälte auf, wobei sie ihre blaue Farbe in Gelb umändern; hiebei entwickelt sich Ammoniak. Diese Auflösungen werden beim Sättigen mit einer Säure wieder tief indigblau; wird hingegen die alkalische Auflösung erwärmt, so verliert sie ihr Vermögen durch Säuren wieder blau zu werden.

Durch Salpetersäure, Chlor und Brom wird die blaue Farbe aller indigblauschwefelsauren Salze zerstört, die Flüssigkeiten nehmen eine gelbe Farbe an.

Die *Purpurschwefelsäure* (Phönicinschwefelsäure, *Berzelius*) erzeugt sich bei der Behandlung des Indigo's mit englischer Schwefelsäure, bei Anwendung von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure vorzüglich nur dann, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Wie erwähnt bleibt sie beim Verdünnen des schwefelsauren Indigo's ungelöst zurück, und kann auf einem Filter von der Auflösung getrennt werden. Mit reinem Wasser gewaschen löst sich die Purpurschwefelsäure mit der nemlichen blauen Farbe auf, welche die Indigblauschwefelsäure charakterisirt; allein diese Auflösung giebt, mit Alkalien oder mit essigsaurem Kali, Salmiak, Bittererde-, Kupferoxid-, Zinnoxid-, Eisenoxidul-, Thonerde-Salzen gesättigt, flockige purpurfarbene Verbindungen von Purpurschwefelsäure mit den Basen dieser Salze. Das Ammoniak- und Natronsalz dieser Säure sind am leichtesten, schwerer löslich sind ihre Verbindungen mit Talkerde, Zinnoxid und Kupferoxid, und am vollkommensten wird die Purpurschwefelsäure durch Alaun und Chlorcalcium gefällt. Das Ammoniaksalz, oder richtiger vielleicht die durch Salmiak aus der wässerigen Purpurschwefelsäure gefällte Verbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwickelung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche Kristalle, welche zuweilen einen grün metallischen Glanz haben und beim Glätten braun-, nicht kupferglänzend werden.

Die purpurschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, die wässerige Auflösung derselben verliert durch alle reducirenden Materien ihre blaue Farbe; sie verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk etc. genau wie die indigschwefelsauren.

Zusammensetzung der Indigschwefelsäuren.

Nach der Untersuchung von *Dumas* enthält die Indigschwefelsäure in dem Kalisalze die Elemente des Indigo's, weniger 1 At. Wasser, verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Bei dem Zusammenbringen des Indigo's mit Schwefelsäure würde demnach entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser aus dem Indigo austreten, und in dieser Beziehung wäre die Bildung der Indigschwefelsäure ähnlich der Entstehung der Aetherschwefelsäure (des sauren schwefelsauren Aethyloxids), oder es würde durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure aus dem Wasserstoff des Indigs und dem Sauerstoff der Schwefelsäure, oder aus den Bestandtheilen des Indigs selbst ein Atom Wasser neu gebildet, und dieses Wasser würde in den indigschwefelsauren Salzen ersetzbar seyn durch 1 At. Metalloxid. Nach der ersteren Ansicht wäre sonach der Indigo, ähnlich dem Alkohol, das Hydrat eines organischen Oxides, zusammengesetzt nach der Formel:

$C_{16}\ N_2\ H_8\ O + H_2O$, und die Indigschwefelsäure würde seyn
$C_{16}\ N_2\ H_8\ O + 2SO_3 + aq$, oder $C_{16}\ N_2\ H_8\ O', SO_3 + SO_3, aq$
$C_{16}\ N_2\ H_8\ O, SO_3 + SO_3, KO$ das Kalisalz.

Das Verhalten der indigschwefelsauren Salze scheint aber dieser Ansicht von der Natur des Indigs zu widersprechen. Als ein dem Aether ähnliches organisches Oxid würde der Indigo in der Indigschwefelsäure die Rolle einer Basis spielen, welche, wie das Aethyloxid, ersetzbar seyn müfste durch andere Metalloxide. Wenn es in der That gelänge, den Indigo (das Hydrat des Oxids) aus seiner schwefelsauren Verbindung, ähnlich wie Alkohol aus der Aetherschwefelsäure, wieder darzustellen, so liefse sich dieser Ansicht nichts entgegensetzen; allein diefs gelingt unter keinerlei Umständen.

Man gelangt zu noch sonderbareren Schlüssen, wenn man versucht die Zusammensetzung des weifsen (reducirten) Indigo's mit der des blauen nach diesen Voraussetzungen in Beziehung zu bringen. Enthält der blaue Indigo ein Atom Sauerstoff in der Form von Wasser, so kann dieses Wasser bei seinem Uebergange in den Zustand des weifsen Indigo's keine Aenderung erlitten haben.

Der weifse Indigo könnte hiernach also nur seyn entweder die Wasserstoffverbindung eines Oxids, was die Natur einer Salzbasis besitzt, oder eine Verbindung von einem sauerstofffreien Körper mit zwei Atomen Wasser.

Weifser Indigo $C_{16} N_2 H_8 O + H_2 + H_2 O$ oder
do. do. $C_{16} N_2 H_8 + H_2 O + H_2 O$

Keine von diesen Formeln hat in Hinsicht auf die Constitution des weifsen Indigo's die mindeste Wahrscheinlichkeit für sich, und es bleibt nichts anderes übrig, als die Indigschwefelsäure zu derjenigen Klasse von Verbindungen zu stellen, zu welcher die Aetherunterschwefelsäure gehört. *Dumas* ist geneigt, den blauen Indigo als die Wasserstoffverbindung von Benzoyl (oder vielleicht von Benzil) zu betrachten, in welchem letzteren, nemlich dem Benzoyl, 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Cyan, nach folgender Formel: $C_{14} \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix}\right\} O + H_2$, und in diesem Fall müfste man den weifsen Indigo als $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} O + 2H_2$ und die Indigschwefelsäure als Indigunterschwefelsäure betrachten

$C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} O + S_2 O_5 + aq$ Indigunterschwefelsäure.

Diese Säure würde demnach entstehen durch Bildung von 1 Atom Wasser aus 1 Aeq. Sauerstoff, von zwei Atomen Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus 1 At. Indigo. Die Ansicht, dafs die Indigschwefelsäure keine Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure enthält, hat die Existenz einer grofsen Anzahl ähnlicher Verbindungen für sich und ist unter allen die wahrscheinlichste.

Die purpurschwefelsauren Salze enthalten nach *Dumas* eine aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure zusammengesetzte Säure, die zusammen 1 At. Basis sättigen.

Alle Beobachtungen, die man über das Verhalten des weifsen Indigo's angestellt hat, beweisen, dafs sein Uebergang in blauen Indigo von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist. Ist nun der weifse Indigo ein Hydrat, was höchst wahrscheinlich ist, und tritt bei seiner Oxidation das Hydratwasser aus, so wird sich sein Gewicht beim Uebergange in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs vermindern, und es läfst sich den Versuchen, die man angestellt hat, um aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases oder aus der Menge von Kupferoxid, was davon zu Oxidul oder Metall reducirt wird, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche der weifse Indigo erfahren mufs um in blauen Indigo überzugehen, kein, diesen Gegenstand entscheidendes, Gewicht beilegen.

Berzelius fand, dafs 100 Th. Indigblau bei ihrer Entstehung aus weifsem Indigo 4,65 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten; diefs ist der berechneten Menge Sauerstoff (6,015), bei der Schwierigkeit, sich durch Behandlung aus käuflichem Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln reines Indigblau darzustellen, nahe genug, um daraus schliefsen zu können, dafs der blaue Indigo, um zu weifsem Indigo reducirt zu werden, die Hälfte

seines Sauerstoffs abgiebt. Bei der Oxidation des weifsen Indigo's bei Gegenwart von einem freien Alkali entsteht neben blauem Indigo offenbar auf Kosten des freien Sauerstoffs eine gelbe oder vielmehr gelbrothe Materie, und die Sauerstoffquantität, welche absorbirt wird, ist weit gröfser, als sie der Rechnung nach seyn sollte. Eine ähnliche gelbe Substanz bildet sich bei allen Reductionen des blauen Indigo's, sobald die reducirende Flüssigkeit einen grofsen Ueberschufs von Alkali enthält.

Oxidationsprodukte des blauen Indigo's.

Isatin.

Durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhält man als eins der interessantesten Oxidationsprodukte des Indigo's das von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckte *Isatin*. Zu seiner Darstellung wird das mit Wasser fein abgeriebene Indigblau in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, was man in 20—30 Th. Wasser zuvor gelöst hat, gelinde erwärmt, wo sich der Indigo im Anfange ohne Gasentwickelung, zu Ende mit sehr schwacher Entwickelung von kohlensaurem Gas zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher nach dem Erkalten und Abdampfen das Isatin kristallisirt. Die erhaltenen Kristalle reinigt man durch wiederholte Kristallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol.

Das Isatin bildet dunkelmorgenrothe oder gelbrothe Kristalle (Combinationen eines rhombischen Prisma's), welche, aus weingeistigen Flüssigkeiten erhalten, einen starken Glanz besitzen; sie sind in kaltem Wasser schwierig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen färben die Haut und ertheilen ihr einen unangenehmen Geruch. Die Kristalle zerlegen sich beim Erhitzen und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Chlor wird es in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt. In ätzenden Alkalien aufgelöst geht es in Isatinsäure über.

Nach *Laurent's* und *Erdmann's* Analyse entspricht die Zusammensetzung des Isatins genau der Formel $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_4$, welche von der des blauen Indigo's durch zwei Atome Sauerstoff differirt, den derselbe aus der Chromsäure aufnimmt, um in Isatin überzugehen.

Isatinsäure.

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelpurpurrother Farbe auf, die sich beim Erwärmen in Hellgelb umändert; beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit ein kristallinisches Kalisalz, was in Alkohol löslich ist und daraus in harten, farblosen, kleinen Prismen kristallisirt. Wird eine Auflösung dieses Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxid vermischt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure farblose Flüssigkeit liefert, aus welcher bei freiwilligem Verdampfen *Isatinsäurehydrat* als weifses, kaum kristallinisches Pulver erhalten wird. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässerigen Auflösung zersetzt in Wasser und Isatin, mit dessen Entstehung die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Die löslichen isatinsauren Salze verhalten sich gegen Mineralsäuren auf eine ähnliche Weise; werden ihre Auflösungen in der Kälte damit versetzt, so bemerkt man keine Veränderung, beim Erwärmen der Mischung wird sie rasch rothgelb gefärbt und sie setzt alsdann beim Erkalten Isatin in Kristallen ab.

Nach der Analyse ihres Silbersalzes enthält die an Basen gebundene Isatinsäure die Elemente des Isatins plus 1 At. Wasser.

$C_{16}\,N_2\,H_{12}\,O_5$ Formel der an Basen gebundenen Isatinsäure.

$C_{16}\,N_2\,H_{12}\,O_5 + AgO$ isatinsaures Silberoxid.

Diese Säure entsteht mithin auf eine ähnliche Art wie die Benzilsäure aus Benzil; allein das hinzugetretene Atom Wasser ist darin sehr schwach ge-

bunden und trennt sich von dem Hydrate der Säure durch schwache Erwärmung, wodurch sie wieder in Isatin übergeht.

Isatinsaures Kali giebt mit Barytsalzen einen weifsen, in heifsem Wasser löslichen, mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit ebenfalls löst, wobei sich ein Theil durch Abscheidung von Metall schwärzt. Die heifse Auflösung des Silbersalzes setzt theils blättrige, theils körnige Kristalle ab.

Isatin verbindet sich mit Ammoniak zu dem Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche die Elemente von 3 At. Isatin und 2 At. Wasser enthält. (*Laurent.*)

Isatyd.

Löst man Isatin durch Erwärmen in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein weifses, ins Gelbliche ziehendes, nicht kristallinisches Pulver ab, welches frei von Schwefel ist. *Erdmann* bezeichnet diese Substanz mit *Isatyd;* sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien mit dunkelrother Farbe, welche beim Erwärmen der Auflösung in gelb übergeht. Die concentrirte Auflösung in Kali setzt beim Erkalten Kristalle ab, mit Salzsäure übersättigt bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Isatyds drückt *Erdmann* durch die Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ aus, wonach es aus Isatin durch Entziehung von zwei Atomen Sauerstoff und durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entstehen würde; da aber die Bestimmung des Stickstoffgehalts versäumt wurde, so bleibt ein Hinzutreten von Stickstoff in der Form von Ammoniak ungewifs. Die Formel $C_{16} N_4 H_{10} O$ ist dem ausgemittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (68,42 C, 4,34 H) nicht entgegen.

In einer Darstellung von Isatyd, zu welcher sich *Erdmann*, anstatt frischen Schwefelammoniums, der Flüssigkeit bediente, aus welcher von einer früheren Bereitung Isatyd sich ausgeschieden hatte, erhielt er anstatt eines weifsen Isatyds ein violettes kristallinisches Pulver, was in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Formel $C_{16} N_4 H_{12} O$ nahe kommt.

Verhalten des Isatins zu Chlor.

Beim Sättigen einer Auflösung von Isatin mit Chlor entstehen zwei chlorhaltige neue Verbindungen, von denen die eine, das Chlorisatin, dem Isatin in seiner Zusammensetzung insofern ähnlich ist, als beide einerlei Anzahl von Atomen an Elementen enthalten. In dem Chlorisatin finden sich aber 2 At. Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 2 At. Chlor.

Isatin $C_{16} N_2 H_{10} O_4$ Chlorisatin $C_{16} N_2 \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4$

In dem Bichlorisatin finden sich 4 Atome Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 4 At. Chlor $C_{16} N_2 \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O$.

Die beiden neu entstandenen Produkte der Einwirkung des Chlors auf Isatin sind in kaltem Wasser kaum löslich, sie scheiden sich bei ihrer Bildung in Gestalt eines gelben flockigen, etwas kristallinischen Niederschlags ab und lassen sich durch Kristallisation aus Alkohol von einander trennen. In Alkohol lösen sich beide leicht auf; die Auflösung giebt, concentrirt und erkaltet, im Anfange Kristalle von Chlorisatin; die aus der Mutterlauge sich bildenden Kristalle sind Bichlorisatin.

Chlorisatin.

Das Chlorisatin kristallisirt in durchsichtigen, orangegelben, vierseitigen, geruchlosen Prismen und Blättchen von bitterm Geschmack, es subli-

mirt über 160° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, in 50 Th. siedendem Wasser; in heifsem Alkohol ist es leicht mit tief orangegelber Farbe löslich, 100 Theile Alkohol von 14° lösen 0,455. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder daraus dem Anschein nach unverändert abgeschieden. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird es zersetzt. In Silbersalzen bringen die Auflösungen des Chlorisatins keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Chlorisatinsäure.

Gegen kaustische Alkalien verhält sich das Chlorisatin genau wie das Isatin; in Aetzkali gelöst und erwärmt verwandelt sich die anfänglich entstehende dunkelrothe Färbung in Gelb, und es kristallisirt aus dieser Auflösung ein hellgelbes Kalisalz einer neuen Säure, welche die Elemente des Chlorisatins plus 1 At. Wasser enthält. Die Säure selbst läfst sich aus dem Kalisalz nicht darstellen, sie verhält sich von den Basen getrennt, mit denen sie verbunden war, wie die Isatinsäure in der Wärme, indem sie bei ihrer Abscheidung durch stärkere Säuren in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Chlorisatinsaures Kali. $C_{16}\,N_2\,H_{18}\,Cl_2\,O_5 + KO$. Dieses Salz bildet durchsichtige, schwefelgelbe, glänzende Schuppen oder vierseitige Nadeln; es ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, die Auflösung schmeckt bitter und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von chlorisatinsaurem Silberoxid, welcher in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer gesättigten Auflösung von Chlorbarium vermischt erhält man tiefgoldgelbe oder blafsgelbe Blätter von dem entsprechenden Barytsalz. Das eine dieser Barytsalze, das hellgelbe, enthält 1 Atom, das dunkelgelbe 3 Atome Kristallwasser, welche bei 160° entweichen.

Chlorisatinsaures Bleioxid erhält man aus dem Kalisalz und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxid in der Form eines glänzend gelben gallertartigen Niederschlags, der sich nach einigen Minuten in ein scharlachrothes kristallinisches Pulver verwandelt; dieses Bleisalz löst sich in siedendem Wasser und setzt sich daraus wieder mit rother Farbe ab. Das rothe Salz ist nach der Formel $C_{16}\,N_2\,H_{18}\,Cl_2\,O_5$, $PbO + 2aq$ zusammengesetzt.

Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin erhält man aus der alkoholischen Lösung in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen, es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als Chlorisatin, 100 Theile Alkohol von 0,830 lösen 3,40 Bichlorisatin; in seinem übrigen Verhalten und Eigenschaften ist es dem Chlorisatin sehr ähnlich.

Bichlorisatinsäure.

Ganz mit den nemlichen Erscheinungen, welche die Bildung des isatin- und chlorisatinsauren Kali's begleiten, entsteht bei Behandlung des Bichlorisatins mit Kalilauge bichlorisatinsaures Kali. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten dieses Salz in hellgelben Schuppen, die man durch neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Die Bichlorisatinsäure ist beständiger wie die Chlorisatinsäure, sie läfst sich durch Mineralsäuren aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes in der Form eines gelben Pulvers gewinnen, was sich ziemlich leicht in Wasser löst, aber beim Trocknen schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt in Wasser und Bichlorisatin. Die gesättigte wässerige Auflösung dieser Säure auf 60° erwärmt trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Die heifs gesättigte Auflösung des bichlorisatinsauren Kali's erstarrt zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse. Aus Wasser kristallisirt enthält das Kalisalz 2 Atome, aus Weingeist 1 Atom Kristallwasser.

Das Baryt- und Silbersalz der Bichlorisatinsäure sind den chlorisatinsauren ähnlich. Das Bleisalz ist gelb und behält diese Farbe unverändert; das Kupfersalz besitzt im Augenblick der Darstellung die Farbe des Eisenoxidhydrates, in wenigen Augenblicken wird es aber blafsgrünlichgelb, zuletzt carminroth.

Durch die Einwirkung des Broms auf Isatin entsteht Bromisatin und Bibromisatin, von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung wie die beschriebenen Chlorverbindungen. Das Bibromisatin verwandelt sich, in Alkalien gelöst, in Bibromisatinsäure.

Das Verhalten des Isatins zu Chlor ist dem der salicyligen Säure sehr ähnlich, wahrscheinlich verhalten sich die verschiedenen Chlorverbindungen zu Ammoniak auf eine ähnliche Weise wie das Chlorsalicyl.

Chlorisatyd.

Löst man Chlorisatin in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Wärme auf und läfst die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein weifses oder gelblichweifses, wenig kristallinisches, schwefelfreies Pulver aus, welches *Erdmann* mit *Chlorisatyd* benannt hat. Das Chlorisatyd ist in Wasser sehr wenig, in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe löslich, welche beim Erwärmen blafsgelb wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}\,H_{10}\,N_2\,Cl_2\,O_4$.

Beim Erhitzen wird das Chlorisatyd zersetzt in Wasser, Chlorisatin und in einen neuen Körper, den *Erdmann Chlorindin* nennt; der letztere bleibt als violettes Pulver im Rückstand, seine Formel ist $C_{16}\,H_{10}\,N_2\,Cl_2\,O_2$.

Die Auflösung des Chlorisatyds in Kalilauge giebt nach dem Concentriren und Verdampfen ein Kalisalz einer neuen Säure, der *Chlorisatydsäure.*

Das Bichlorisatin verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich wie das Chlorisatin, es entsteht daraus Bichlorisatyd und durch dessen Auflösung in Alkali Bichlorisatydsäure.

Sulfisatyd.

Eine Auflösung von Isatin in Alkohol, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird unter Absatz von Schwefel hellgelb und längere Zeit am Lichte stehend, röthlich; durch Zusatz von Wasser erhält man daraus einen bräunlichrothen Niederschlag, welcher 24,70 — 24,27 Schwefel, 53,51 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff (Stickstoff nicht ausgemittelt) enthält. *Erdmann* nennt diesen Körper *Sulfisatin.*

Sulfochlorisatyd.

Sättigt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas, so schlägt sich ein weifser pulveriger Körper nieder, aus dem man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser noch mehr erhält. Durch die Analyse desselben erhielt *Erdmann* 31,09 Schwefel, 41,7 Kohlenstoff, 2,37 Wasserstoff (Chlor und Stickstoff unbestimmt).

Chloranil.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warmgehaltene Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol entsteht unter andern Produkten ein aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzter Körper, welcher von *Erdmann* entdeckt und mit *Chloranil* bezeichnet worden ist. Bei seiner Darstellung erhält man es eingemengt in eine ölartige Flüssigkeit, die, durch Wasser und Alkohol hinweggenommen, das Chloranil in der Form von blafsgelben perlmutterglänzenden Schuppen hinterläfst. Das Chloranil ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leichter in heifsem

Alkohol und daraus kristallisirbar; es erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, verflüchtigt sich in gelinder Wärme und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chloranils wird durch die Formel $C_6 O_2 Cl_4$ ausgedrückt. Löst man es in kaustischer Kalilauge auf, so tritt die Hälfte seines Chlors an Kalium, dessen Sauerstoff seine Stelle einnimmt, es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure, $C_6 O_5 Cl_2$. In Schwefelkalium löst sich Chloranil mit gelber Farbe; diese Auflösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, sie färbt sich an der Luft, alle Nuancen von Roth durchlaufend, bis sie zuletzt purpurroth und unter Absatz eines schwarzen unlöslichen Körpers undurchsichtig wird.

Chloranilsäure.

Die heifse Auflösung des Chloranils in Kalilauge giebt beim Erkalten bräunlich purpurrothe glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Kalisalzes giebt kalt mit Salzsäure vermischt röthlichweifse glänzende kleine Schuppen von Chloranilsäurehydrat; in der Wärme abgeschieden setzt sie sich in mennigrothen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanz aus der Flüssigkeit beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst sich die Chloranilsäure mit violettrother Farbe, sie wird aus dieser Auflösung durch Schwefel- und Salzsäure gefällt; durch Salpetersäure wird sie rasch und schnell zersetzt. In der Wärme ist sie unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, von denen 1 Atom bei 115° entweicht, das andere ist Hydratwasser, was ohne Zersetzung durch Wärme nicht ausgeschieden werden kann.

Chloranilsaures Kali. $C_6 O_5 Cl_2, KO, aq.$ Dieses Salz zerlegt sich beim Erhitzen unter einer schwachen Verpuffung und unter Ausstofsung purpurrother Dämpfe, es löst sich in Wasser und Alkohol mit purpurvioletter Farbe. Diese Auflösungen geben mit Silbersalzen chloranilsaures Silberoxid, $C_6 O_5 Cl_2, AgO$, in Gestalt eines rothbraunen, pulverigen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlags. Mit Ammoniak bildet die Säure kristallisirbares chloranilsaures Ammoniumoxid, was dem Kalisalz in seinem Verhalten ähnlich ist.

Chloranilammon und Chloranilam.

Chloranil löst sich beim Erwärmen in kaustischem Ammoniak mit blutrother Farbe, und diese Flüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdampfen Kristalle von *Chloranilammon;* man erhält es in der Form von kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die sich in kaltem Wasser, leichter in heifsem mit purpurrother Farbe lösen. Diese Auflösung giebt durch Säuren keinen Niederschlag von Chloranilsäurehydrat, die Flüssigkeit färbt sich im Gegentheile dunkler, und aus einer mit Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von Chloranilammon in Wasser setzen sich tiefschwarze Nadeln von Diamantglanz ab. Es ist diefs ein neuer Körper, den *Erdmann* mit *Chloranilam* bezeichnet.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 2 At. Chloranilsäure und 2 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_4 H_{12}$, im kristallisirten Zustande aufser diesen noch 9 Atome Wasser, die es beim Erwärmen abgiebt. Das *Chloranilam* enthält die Elemente des Chloranilammons minus 1 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_2 H_6$, im kristallisirten Zustande aufserdem noch 5 At. Wasser, welche bei 130° entweichen.

Chloranilammon und Chloranilam lassen sich nicht als Ammoniaksalze ansehen, da in beiden im trocknen Zustande das zur Bildung des Ammoniumoxids nöthige Atom Wasser fehlt; ebensowenig läfst sich annehmen, dafs sie Chloranilsäure fertig gebildet enthalten, da ihre Auflösungen gegen Metallsalze ein den löslichen Chloranilsalzen durchaus unähnliches Verhalten zeigen. Durch kaustische Alkalien werden beide in chloranilsaure Salze dieser Basen unter Entwickelung von Ammoniak verwandelt.

Chloranilammon und Chloranilam bringen in salpetersaurem Silberoxid rothbraune voluminöse Niederschläge hervor, die sich in warmem Wasser, Ammoniak und Essigsäure vollständig lösen; nach der Fällung bleibt die Flüssigkeit violett gefärbt. Der Silberoxidgehalt dieser Verbindung wechselt zwischen 36,7 und 47 p. c., der erstere entspricht einer Verbindung, welche 1 Atom Silberoxid und die Elemente von 2 Atomen Chloranilsäure enthält.

Mit mäfsig concentrirten Mineralsäuren zum Sieden erhitzt, werden Chloranilammon und Chloranilam in Chloranilsäure und in Ammoniak zersetzt.

Gechlortes Chlorindopten.

Werden die Produkte der Einwirkung des Chlors auf eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, nachdem das Chloranil davon getrennt worden, der Destillation unterworfen, so bleibt ein brauner harzähnlicher Rückstand, aus dem sich durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme ein flüchtiges halbflüssiges ölartiges Produkt entwickelt, was häufig von weifsen langen Nadeln begleitet ist, die sich in dem Retortenhalse sublimiren. Wird das ganze Destillat mit Kalilauge einer neuen Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine feste Substanz, der Rückstand löst sich auf und diese Auflösung giebt beim Erkalten prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, die man durch neue Kristallisation aus verdünnter Kalilauge, in der sie in der Kälte schwerlöslich sind, rein erhält. Wird die wässerige Auflösung derselben mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die gechlorte Chlorindoptensäure, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigt und in Nadeln sublimirt; sie ist in ihren Eigenschaften einem andern Körper ähnlich, den *Erdmann* durch directe Behandlung des Indigs mit Chlor bei der Destillation der erhaltenen Produkte erhielt. Gechlortes chlorindoptensaures Kali giebt mit Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag, der bei 110° getrocknet 20,08 bis 20,12 Kohlenstoff, 0,16 Wasserstoff, 34,12 — 33,34 Silberoxid und 46,64 — 46,98 Chlor in 100 Th. enthielt. Nach der Formel $C_{12}\,Cl_{10}\,AgO$, welche *Erdmann* diesem Silbersalze beilegt, sollte man 20,02 Kohlenstoff, 48,30 Chlor und 31,68 Silberoxid erhalten, eine Abweichung, die er durch eine Einmengung von chlorindoptensaurem Silberoxid erklärt. Vielleicht wäre dieser Körper, so wie das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure, am einfachsten durch Destillation von Schwefelsäure, Kochsalz, Chlorisatin oder Bichlorisatin mit oder ohne Zusatz von Braunstein zu erhalten.

Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigo.

Trockner Indigo erleidet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch trocknes Chlorgas eine Veränderung. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau wird hingegen bei Einleiten von Chlorgas vollkommen zersetzt; bei niedriger Temperatur verwandelt sich das Indigblau in einen rostgelben oder orangefarbenen Brei, der bei Erwärmung harzähnlich zusammenbackt. Bei dieser Zersetzung wird das Wasser durch Salzsäure stark sauer und nimmt eine rothgelbe Farbe und einen Geruch nach Ameisensäure an; gasförmige Produkte bemerkt man dabei nicht. Wird Flüssigkeit und Niederschlag zusammen der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Produkt über, was sich im Hals der Retorte und der Vorlage in weifsen Schuppen oder Nadeln anlegt; diefs ist ein Gemenge von zwei Körpern, dem Chlorindatmit und Chlorindoptensäure. Wird, nachdem dieses Produkt abnimmt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge an Kristallen von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Zuletzt bleibt nach dem Auskochen ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher, in Aetzkali gelöst, durch Essigsäure daraus in reinerem Zustande wieder fällbar ist. Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher Chlorisatin

und Bichlorisatin kristallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen Kristalle von Salmiak.

Chlorindoptensäure, Chlorindatmit, Chlorisatin, Bichlorisatin, das erwähnte Harz und Salmiak sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

Chlorindatmit.

Behandelt man das erwähnte, durch Destillation erhaltene Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure mit kohlensaurem Kali, so geht beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung Chlorindatmit mit den Wasserdämpfen über. Es ist weifs, schmelzbar zu einem farblosen Oele, mit siedenden Wasserdämpfen leicht flüchtig, von Fenchel- oder Körbel- (Scandix Cerefolium L.) Geruch. *Erdmann* fand es in 100 Theilen aus 36,89 Kohlenstoff, 2,23 Wasserstoff, 53,58 Chlor und 7,3 Sauerstoff zusammengesetzt.

Chlorindoptensäure.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt nach dem Concentriren und Erkalten zu einem Brei von feinen Kristallnadeln, welche durch neue Kristallisationen aus Weingeist rein erhalten werden. Dieses Kalisalz ist *chlorindoptensaures Kali*, aus dem man durch Zersetzung mit einer Säure *Chlorindoptensäure* in Gestalt von weifsen Flocken erhält, welche einen widrigen Geruch besitzen. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch die Formel $C_{12} H_6 Cl_4 O$ oder $C_{12} H_4 Cl_6 + H_2O$ ausgedrückt. Das Kalisalz bringt in Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag hervor, seine Formel ist $C_{12} H_4 Cl_6, AgO$. (*Erdmann.*)

Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erhält man bei ihrer Darstellung gemengt mit einander. Dieses Gemenge, welches *Erdmann* mit *Chlorindopten* bezeichnet, führte bei der Analyse als einfachsten Ausdruck zur Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$; als wahrscheinlichste Zusammensetzung mufs aber die Formel $C_{24} H_{12} Cl_{12} O_3$ betrachtet werden (oder vielleicht $C_{24} H_{14} Cl_{12} O_5$), wonach das Chlorindopten gleiche Atomgewichte Chlorindoptensäure und Chlorindatmit enthält.

Die Einwirkung des Chlors auf Indigblau ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, dem Verhalten der Chromsäure ähnlich, mit dem Unterschied jedoch, dafs sich anstatt *Isatin*, *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* bildet. Ob das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure direct aus dem Indigo, oder durch die Einwirkung der Salzsäure auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstanden sind, ist nicht ermittelt.

Die Formeln der aus dem Indigo durch die Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors und Broms entstehenden Produkte sind folgende:

Isatin	$C_{16} N_2 H_{10} O_4$ (*Laurent, Erdmann*)
Isatinsäure	$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + H_2O$
Chlorisatin	$C_{16} N_2 H_8 Cl_2 O_4$ (*Laurent, Erdmann*)
Chlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5 + H_2O$
Bichlorisatin	$C_{16} N_2 H_6 Cl_4 O_4$ (*Laurent, Erdmann*)
Bichlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_8 Cl_4 O_5 + H_2O$
Bromisatin	$C_{16} N_2 H_8 Br_2 O_4$
Bromisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Br_2 O_5 + H_2O$
Bibromisatin	$C_{16} N_2 H_6 Br_4 O_4$
Isatyd	$C_{16} N_2 H_{12} O_3$
Chlorisatyd	$C_{16} N_2 H_{10} O_4 Cl_2$
Bichlorisatyd	$C_{16} N_2 H_8 O_4 Cl_4$
Bichlorisatydsäure	$C_{16} N_2 H_{10} O_5 Cl_4$
Chlorindin	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 Cl_2$
Chlorindopten	$C_8 H_4 O Cl_4$
Chlorindoptensäure	$C_{12} H_6 O Cl_6$
Chlorindatmit	$C_{12} H_8 O_2 Cl_6$

Chloranil	$C_6 O_2 Cl_4$
Chloranilsäure	$C_6 O_5 Cl_2$
Chloranilammon	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_4 H_{12}$
Chloranilam	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_2 H_6$
Gechlortes Chlorindopten	$C_{12} Cl_{10}$

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Salpetersäure.

Anilsäure.

Syn. *Indigsäure.*

Wenn man in ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 10—15 Wasser, feingepulvertes Indigblau trägt, so lange noch Gasentwickelung erfolgt, so bilden sich unter andern drei Produkte; es entsteht Anilsäure, die sich in der heifsen Flüssigkeit löst, eine rothbraune ölartige saure Substanz, welche der Indigsäure in Auflösung folgt, und eine braune harzartige oder erdige Materie, letztere in um so geringerer Menge, je reiner der Indigo war. Beim Erkalten setzt die Auflösung Indigsäure ab, die man durch neue Kristallisationen und dadurch reinigt, dafs man ihrer wässerigen heifsen Auflösung essigsaures Bleioxid oder Bleiessig so lange zusetzt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag anfängt eine reine hellgelbe Farbe anzunehmen. Anilsaures Bleioxid bleibt in diesem Fall gelöst, was man nach dem Filtriren und Abdampfen kristallisirt erhält. Durch Kohle entfärbt und durch Schwefelsäure zersetzt liefert es reine Anilsäure.

Die Anilsäure stellt, aus Wasser kristallisirt, einen Brei von voluminösen, schwach gelblichen, oder weifsen feinen Nadeln dar, welcher getrocknet stark zusammenschrumpft; die Säure schmilzt leicht und erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus sechsseitigen Tafeln besteht; sie sublimirt bei gelinder Wärme in weifsen Nadeln ohne Rückstand, besitzt einen herben, schwach sauren Geschmack und röthet Lackmus. Schnell und rasch erhitzt wird sie zerlegt unter Entwickelung von (3 Vol.) Kohlensäure und (1 Vol.) Stickgas, es bleibt ein kohliger Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Picrinsalpetersäure verwandelt. Mit Zink und Wasser in Berührung erhält man eine rothe Auflösung, aus der sich blutrothe Flocken absetzen. Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf die Anilsäure.

Die Anilsäure löst sich in 1000 kaltem, reichlich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Nach der Analyse von *Dumas* ist die Formel der Anilsäure $C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2 O$; in den Salzen dieser Säure ist das Hydratwasser derselben ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. Das Ammoniaksalz ist leicht kristallisirbar, seine Formel ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + N_2 H_6 O$; das lösliche kristallisirbare Silbersalz ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + AgO$.

Mit Bleioxid bildet diese Säure ein lösliches neutrales, und zwei unlösliche basische Salze, $C_{14} H_8 N_2 O_9 + 2PbO$ und $2C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3PbO$.

Picrinsalpetersäure.

Syn. *Picrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, Welter's Bitter.*

Entsteht aus der Anilsäure, sowie direct aus dem Indigblau, aus dem *Salicin, Coumarin,* Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure.

Zu ihrer Darstellung aus Indigo trägt man gröblich gepulverten ostindischen Indigo in kleinen Portionen in 10—12 Th. kochender Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht (Zusatz von grofsen Portionen veranlafst Entzündung mit Flamme und Explosion), wo sich der Indig mit rothbrauner Farbe löst, man setzt Salpetersäure hinzu, kocht bis zum Verschwinden aller Dämpfe von salpetriger Säure und läfst erkalten, wo unreine Picrinsalpe-

tersäure kristallisirt. Durch Auflösung derselben in Kali und Fällung mit Salpetersäure wird sie gereinigt.

Salicin mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt (nach *Döbereiner* und *Piria*) eine Kristallisation von reiner Picrinsalpetersäure.

Die Picrinsalpetersäure stellt aus Wasser kristallisirt hellgelbe Blätter dar von geringem Glanz, aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in harten octaedrischen glänzenden Kristallen, welche beim Waschen mit Wasser matt werden und ihren Glanz verlieren. Die Kristalle lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem, mit gelber Farbe; Zusatz von Salpetersäure vermindert die Löslichkeit; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen einen sehr bittern, sauren Geschmack.

In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Picrinsalpetersäure ohne Rückstand, schnell und rasch erhitzt wird sie unter Verpuffung zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Wärme und wird durch Zusatz von Wasser wieder ohne Veränderung gefällt. Setzt man der Auflösung in Schwefelsäurehydrat gepulverten Braunstein zu, so entwickeln sich reichliche salpetrigsaure Dämpfe.

Nach der Untersuchung von *Dumas* und *Marchand* ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{12} N_6 H_4 O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt; in ihren neutralen Salzen ist das Hydratwasser ersetzt durch ein Aeq. Metalloxid.

Picrinsalpetersaure Salze. Alle Salze der Picrinsalpetersäure verpuffen beim Erhitzen, die Salze mit alkalischer Basis bei langsam steigender Hitze mit Explosion und starker Lichtentwickelung. Die löslichen Salze dieser Säure mit einem Ueberschufs von Aetzkalilauge gekocht, oder bei Gegenwart von einem Alkali mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verlieren ihre gelbe Farbe und werden braun; lösliche Schwefelmetalle damit erwärmt zerstören die Säure unter Ammoniakentwickelung; dasselbe geschieht, wenn ihre alkalischen Auflösungen mit Kalk und Eisenvitriol in Berührung gelassen werden, man erhält in letzterem Fall eine blutrothe Flüssigkeit, welche Kalk an eine neue Säure gebunden enthält; sie giebt mit Bleisalzen einen braunen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure darstellen läfst. Sie ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und giebt mit Alkalien bitterschmeckende blutrothe Auflösungen.

Alle löslichen Salze der Picrinsalpetersäure schmecken bitter; die concentrirten Lösungen der alkalischen Salze geben, mit Salpetersäure versetzt, Kristalle von Picrinsalpetersäure; das Kalisalz ist zur Heilung des Wechselfiebers mit Erfolg angewendet worden (*Braconnot*).

Das *picrinsalpetersaure Ammoniumoxid* ist in schönen gelben sechsseitigen Prismen, die im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben spielen, kristallisirbar, leichtlöslich. Seine Formel ist $C_{12} H_4 N_6 O_{13} + N_2 H_8 O$. (*Dumas, Marchand.*)

Picrinsalpetersaures Kali. $C_{12} H_4 N_6 O_{13} + KO$ (*Dumas, Marchand*). Gelbe glänzende, mit Regenbogenfarben spielende, lange Prismen, löslich in 260 Th. kaltem, in 14 Th. heifsem Wasser.

Das *Natronsalz* ist leicht löslich. Mit *Baryt* und *Strontian* bildet die Picrinsalpetersäure neutrale lösliche und basische unlösliche Salze. Das Baryt- und Strontiansalz enthalten 5 At. Kristallwasser, wovon 4 At. bei 100° entweichen. Die basischen Salze enthalten auf 1 At. wasserfreie Säure 2 At. Baryt oder Strontian.

Das *Silbersalz* ist nach der Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{13} + AgO$ (*Dumas*) zusammengesetzt, es ist in Wasser löslich, kristallisirbar. *Bleisalze, Kupfersalze, Quecksilberoxidulsalze* geben mit löslichen picrinsalpetersauren Alkalien kristallinische unlösliche Niederschläge.

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Alkalien.

Wenn man feingepulvertes Indigblau in concentrirte siedende Aetzkalilauge (von 1,45 spec. Gewicht) trägt, so wird es, ohne Ammoniak-

entwickelung, leicht und schnell mit tief gelbrothbrauner Farbe gelöst; in der weiter abgedampften Lauge bemerkt man die Bildung von glänzenden gelbrothbraunen Kristallen; die Lauge erstarrt, bei diesem Zeitpunkt erkaltet, zu einer festen kristallinischen Masse, die sich in Wasser mit brandgelber, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe löst.

Die verdünnte wässerige Auflösung verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe (siehe Anhang), sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in kristallinischem Zustande absetzt. Neutralisirt man den gröfsten Theil des Kali's mit einer Mineralsäure, so lange noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, filtrirt die goldgelbe Flüssigkeit davon ab und übersättigt sie nun mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag von kermesbrauner Farbe. Dieser Körper ist eine neue Säure (?), welche *Fritzsche*, ihr Entdecker, *Chrysanilsäure* nennt.

Die weingeistige dunkelgrüne Lösung des durch Kali zersetzten Indigblau's setzt an der Luft ebenfalls Indigblau ab; sie giebt mit Säuren ebenfalls einen Niederschlag von Chrysanilsäure; wenn sie aber längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entsteht durch Sauerstoffaufnahme eine neue Säure, die *Anthranilsäure*.

Chrysanilsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wird die concentrirte Auflösung des Indigblau's in Kalilauge mit Wasser verdünnt und mit einer Säure schwach übersättigt, der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, als feuchter Brei in eine Flasche gegeben, und mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, wo sich eine goldgelbe Lösung bildet, die man mit einem Heber abnimmt und an der Luft verdampfen läfst. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, wo er augenblicklich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche, in Aether gelöst, nach dem Verdampfen diese Substanz in reinerem Zustande hinterläfst.

Die Chrysanilsäure erhält man durch Trocknen des mit Säuren gefällten Niederschlags in Gestalt einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; bei Ueberschufs von Kali werden diese Auflösungen nach *Fritzsche* grünlich und setzen auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Microscope Spuren von kristallinischer Structur zeigt, sie löst sich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze kristallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in Auflösung bleibt.

Die Chrysanilsäure ist, den Analysen nach, die *Fritzsche* davon gemacht hat, ein gemengter Körper (in sechs Analysen wich der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 p. c. ab), in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, mit Alkalien keine neutralen Verbindungen bildend. Nach der Analyse einer Bleiverbindung (erhalten durch Präcipitation einer alkalischen Lösung der Chrysanilsäure mit einem Bleisalz) enthielt sie auf 1 At. Bleioxid 28 At. Kohlenstoff, eine Zinkoxidverbindung auf 1 At. Zinkoxid 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkoxidverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; sie scheint beim Trocknen durch die Luft eine Veränderung zu erleiden, indem sie feucht (ungetrocknet) in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Fall bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung aus Chrysanilsäure, zu denen *Fritzsche* gelangt, da sie sich auf die

Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. Nach seiner Vermuthung ist die Chrysanilsäure nach der Formel $C_{28} H_{22} N_4 O_6$ zusammengesetzt, sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure und die blauschwarze Substanz, die nach der Formel $C_{14} H_{10} N_2 O_3$ zusammengesetzt seyn müfste (berechneter Kohlenstoffgehalt 66,48 p. c.).

Anthranilsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird Aetzkalilauge (von 1,35 spec. Gew.) mit Indigblau im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht, wodurch der Indigo nach und nach völlig in die Auflösung eingeht. Noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten siedenden Lauge feingepulverten Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil derselben mit Wasser verdünnt, an der Luft stehend, kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe; sie enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einer grofsen Menge Aetzkali. Man verdünnt nun das Ganze mit heifsem Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, sondert den Niederschlag durch ein Filter ab, setzt seinem sauren Filtrate bis zur Neutralisation Kali zu und dampft es zur Trockne ab. Der Rückstand enthält schwefelsaures und anthranilsaures Kali, sowie eine braune färbende Substanz. Durch Behandlung mit warmem Weingeist geht anthranilsaures Kali und der braune Körper in Auflösung, während das schwefelsaure Kali zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, wo harte orangegelbe Kristalle von unreiner Anthranilsäure auskristallisiren. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in Kalksalz, löst dieses in heifsem Wasser auf, und versetzt die heifse Lösung mit Essigsäure. Beim Erkalten kristallisirt *Anthranilsäurehydrat* in halbzolllangen gelblichen, regelmäfsigen, durch zwei Flächen zugeschärften durchsichtigen Blättern von starkem Glanz. Eine gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt, mit Essigsäure versetzt, feine weifse dünne vier- und sechsseitige Nadeln.

In gelinder Wärme schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt in schönen regelmäfsigen glänzenden, der Benzoesäure äufserst ähnlichen Blättern. Mit grobzerstofsenem Glase gemengt einer raschen Destillation unterworfen, zersetzt sich die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine sauerstofffreie ölartige Substanz, in *Anilin*, was alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt (siehe organ. Basen, *Anilin*). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösungen besitzen den Geschmack der Benzoesäure und reagiren sauer.

Nach den Analysen von *Fritzsche*, welche durch *J. L.* bestätigt sind, ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{14} H_{12} N_2 O_3 + H_2O$ zusammengesetzt; in dem Silbersalz ist das Hydratwasser ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxid.

Anthranilsaure Salze. Die im Eingang erwähnte unreine Anthranilsäure giebt, mit Kalkmilch gekocht, eine klare schwachgelbliche Auflösung, die, mit etwas Thierkohle entfärbt, nach dem Erkalten anthranilsauren Kalk in vollkommen farblosen klaren rhomboedrischen Kristallen absetzt, der sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heifsem Wasser löst. Eine Auflösung von diesem Kalksalz giebt, in verdünntem Zustande kochendheifs mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, einen Niederschlag in kristallinischen glänzendweifsen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen und unverändert wieder kristallisiren. Seine Formel ist $C_{14} H_{12} N_2 O_3 + AgO$.

Wenn man die Zusammensetzung des Indigblau's mit der der wasserfreien Anthranilsäure vergleicht, so ergiebt sich, dafs von dem Indigo bei ihrer Bildung sich 2 At. Kohlenstoff trennen, während 1 Aeq. Wasser zu seinen Elementen tritt. Was aus dem ausgetretenen Kohlenstoff wird, ist nicht ermittelt.

Anhang zu Indigblau.

Gemeiner Indigo.

Synonyme: Color indicus, Pigmentum indicum.

Der Indig ist schon sehr lange bekannt. Die Griechen und Römer und ältesten Bewohner Hindostans kannten ihn schon. Doch ist derselbe erst seit dem 16ten Jahrhundert in Europa vorzüglich gebräuchlich. *Planner, Chevreul* u. a., und in neuerer Zeit *Runge, W. Crum, J. L., Berzelius* und *Dumas* untersuchten ihn genauer; *J. L.* und *Berzelius* schieden 1827 zuerst den ungefärbten Indig rein ab. — Es liefern den Indig mehrere Pflanzen; dahin gehört die Gattung Indigofera, als Indigofera tinctoria, Anil, argentea etc., Wrightia (Nerium) tinctoria, der Waid (Isatis tinctoria), Pergularia tinctoria, Gymnema tingens, Polygonum tinctorium, Tephrosia (Galega) tinctoria, Amorpha fruticosa u. s. w. Noch viele Pflanzen verdienen auf Indiggehalt untersucht zu werden. (Ueber eine neue Art Indig aus der Pflanze *Pajanguit* oder *Aranguit* vergl. Magaz. f. Pharmac. Bd. 34. S. 21.)

§. 207. In den Indigpflanzen ist der Indigo als weifser Indigo (desoxidirter Indigo) enthalten, und er kann in diesem Zustande aus den Blättern derselben durch Alkohol und Aether, sowie durch kaltes und siedendes Wasser ausgezogen werden; es ist höchst wahrscheinlich, dafs er im Safte an eine Basis (ein fixes Alkali oder Ammoniak) gebunden ist, der er seine Löslichkeit in Wasser verdankt. Der Indigo verhält sich in dieser Beziehung wie die meisten stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, die sich unter Sauerstoffaufnahme an der Luft dunkel färben und damit ihre Löslichkeit verlieren.

In Nordamerika werden die Blätter der getrockneten Indigpflanzen mit lauwarmem, die Blätter von Nerium mit siedendem Wasser zwei Stunden lang übergossen, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, und dieser Auszug der Luft preisgegeben, wo sich in kurzer Zeit der aufgelöste weifse Indigo als blauer Indigo absetzt. Die frisch getrockneten Blätter dürfen nicht gefleckt erscheinen und müssen zwischen den Fingern leicht zerreiblich seyn. Die schöne grüne Farbe der Blätter geht nach und nach (in 4 Wochen) in Bleigrau über; sie geben, bevor diese Farbenveränderung stattgefunden hat, an Wasser kein Pigment ab; die Auszieh-barkeit nimmt über diesen Zeitpunkt wieder ab. Das Trocknen der Blätter hat den Vortheil, dafs man nicht alle reifen Blätter auf einmal zu verarbeiten nöthig hat und die Gährung damit durch eine kurze und einfachere Behandlung ersetzt wird.

In Ost- und Westindien werden die frischen oder halbabgetrockneten blühenden Indigpflanzen in steinernen oder hölzernen Trögen mit Wasser übergossen und mit Gewichten beschwert, wo nach einigen Stunden eine Fäulnifs eintritt, in Folge welcher aller Indigo unter Ammoniak- und starker Kohlensäureentwickelung in den Zustand von löslichem Indigo übergeht; sobald auf der Oberfläche blau- oder kupferschillernde Häute entstehen, läfst man das Wasser in den Schlagbottig ab und schlägt es (zuweilen mit Zusatz von Kalkwasser) so lange, bis die Flüssigkeit eine grünlichblaue Farbe annimmt, und Indigo als körniges Pulver sich absetzt. Nach seiner völligen Abscheidung wird er gewaschen und getrocknet. In Ostindien und Europa verfährt man mit den Blättern der Wrightia tinctoria und Isatis tinctoria auf eine ähnliche Weise; der letztere wird, um ihm die Qualitäten des indischen zu geben, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

§. 208. Der im Handel vorkommende Indig stellt ein dunkelblaues Pulver, oder eine leichte, dunkelblaue, lose zusammenhängende Masse dar (bald sinkt sie in Wasser zu Boden, bald schwimmt sie auf Wasser). Mit dem Nagel u. s. w. gerieben, nimmt sie einen Kupferglanz an. Ist geschmack- und geruchlos; unlöslich in Wasser, (fast) unlöslich in Weingeist, Aether, wässerigen Säuren und Alkalien (s. u.). So wie der Indig im Handel vorkommt, ist er niemals rein, sondern enthält mehr oder weniger fremde Beimischungen. Man reinigt ihn, indem er mit Weingeist, Salzsäure und Wasser behandelt wird, bis ihm diese nichts mehr entziehen, oder nach *Berzelius* durch Behandeln desselben mit wässerigen Säuren, Wasser, concentrirtem wässerigen Kali und kochendem Weingeist. Der gewöhnliche Indig enthält nach *demselben* folgende Stoffe: 1) *Indigpflanzenleim;* diesen erhält man, indem man den Indig erst mit verdünnter (Schwefel-) Säure, dann mit kochendem Wasser behandelt, die heifs filtrirte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigt, das Filtrat verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und wieder verdampft. Eine dem Gliadin und Osmazom sehr ähnliche, aber nicht klebrige und ziemlich leicht in Wasser lösliche Masse. — 2) *Indigbraun*, wird aus dem mit Säuren und Wasser ausgezogenen Indig erhalten durch gelindes Erhitzen desselben mit concentrirter Kalilösung, Filtriren der aufgequollenen Masse ohne auszuwaschen, Versetzen des dunkelbraunen Filtrats mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Zerlegen des mit Wasser gewaschenen gallertartigen Niederschlags mit kohlensaurem Baryt, wo ein Theil in Wasser löslich, ein Theil mit Baryt verbunden ungelöst bleibt, und Verdampfen der Lösung. Das Indigbraun bleibt als ein dunkelbrauner glänzender Firnifs zurück. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens schwerlöslichen Mischungen. Reine Alkalien lösen es leicht auf, die Auflösungen sind ganz dunkelbraun, reagiren, völlig gesättigt, nicht alkalisch; zur Trockne verdampft zeigen sie zum Theil kristallinische Textur. Dieses Indigbraun hat demnach mit Humussäure oder Quellsatzsäure Aehnlichkeit. — 3) *Indigroth* erhält man durch Ausziehen des mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien behandelten Indigs mit Alkohol in der Hitze, so lange sich dieser färbt. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt Indigroth nieder; verdampft man das Filtrat, löst es in

Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich der Rest nieder. Ein schwarzbraunrothes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs, unlöslich in Wasser, verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether; die Lösungen sind intensiv dunkelroth. Vitriolöl löst es mit gelber Farbe. Beim Erhitzen im luftleeren Raume sublimiren anfangs farblose glänzende Nadeln, *desoxidirtes Indigroth*, welches durch Salpetersäure wieder in gefärbtes Indigroth verwandelt wird. — Nach Entfernung dieser drei Substanzen bleibt 4) *Indigblau* zurück, welches zur völligen Reinigung mit Kalk oder Kali und Eisenvitriol behandelt, ferner mit Säuren als Indigweifs gefällt wird, welches man im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis es vollkommen blau ist.

Bei der trocknen Destillation liefert der Indigo, neben sublimirtem Indig, kohlensaures und blausaures Ammoniak, sehr stinkendes brenzliches Oel und Harz, ein braunes Extract, eine in Weingeist unlösliche schwarze Substanz und Kristallin (siehe Anilin); *Unverdorben*. Es bleibt eine glänzende poröse Kohle, er verpufft mit Salpeter oder chlorsaurem Kali mit prächtigem, aus Weifs, Purpurroth und Violett gemengtem Feuer, Schwefelzusatz färbt die Flamme grün.

Indig-Küpen.

Unter Indigküpen versteht man Auflösungen von reducirtem Indigo in alkalischen Flüssigkeiten, welche von den Färbern zum Behufe des Blaufärbens aus käuflichem Indigo dargestellt werden. Man unterscheidet *kalte* und *warme* Küpen.

Warme Küpe.

a) *Waidküpe, Waidindig-Küpe (cuve de pastel, pastel vat)*. Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden namentlich in Flandern und England die wollenen Tücher vermittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande ¼ p. c. Indigo, getrocknet etwas weniger als zwei Procent. Die gegohrnen oder blos getrockneten Blätter wurden mit heifsem Wasser (60—70°) unter Zusatz von Kalk, Pottasche, Kleie und Krapp sich selbst überlassen, wo durch eine bald eintretende Gährung der darin enthaltene Indigo löslich wird. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

4 Th. aufs feinste gemahlener Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche werden in einem eisernen Kessel mit 2000 Th. Wasser einige Stunden bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann 1½ frischgelöschter Kalk in kleinen Portionen und nach grofsen Zwischenräumen zugesetzt und sich selbst überlassen, wo durch eine in dem Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulnifs eintritt. In Folge dieser Fäulnifs wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, das doppelt kohlensaure Kali in Kalihydrat zurückzuführen, wodurch der reducirte Indigo in Auflösung erhalten wird; er dient ferner dazu, um das aufgelöste Indigbraun, was in die Pottaschenlösung aus dem Indigo übergeht, auszufällen; bei Abwesenheit von allem Kalk fallen die gefärbten Tücher schmutzig blau aus. Durch überschüssigen Kalk wird ein Theil oder aller Indigo als eine basische gelbe unlösliche Verbindung niedergeschlagen.

Als Zeichen der eingetretenen Gährung beobachtet man das Emporsteigen von Gasblasen, mit denen sich die Oberfläche der Flüssigkeit schaumartig bedeckt; der Schaum hat eine blaue Kupferfarbe (Blume, *fleur de cuve*); es entwickelt sich hierbei kohlensaures Ammoniak, was, durch den Kalk zu Aetzammoniak zurückgeführt, mit dazu beiträgt, um den reducirten Indigo gelöst zu erhalten.

Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau. Die zu färbende Wolle oder das Tuch wird eine Zeitlang in derselben eingetaucht erhalten, in der Luft getrocknet, zum zweitenmal ausgefärbt, bis es die gewünschte dunkle Farbennuance an der Luft nach dem Trockenwerden und Auswaschen in einer schwachen Lauge behält. Der Indigo schlägt sich auf die Oberfläche der Wollenfasern nieder, ohne sich chemisch damit zu verbinden; durch anhaltendes Klopfen im trocknen Zustande wird das Tuch oder die Wolle wieder weifs, indem die Farbe staubartig abfliegt. Die Küpenflüssigkeit behält ihr Vermögen, den Indigo zu reduciren, unverändert fort, so lange noch eine der Oxidation fähige organische Substanz vorhanden ist. Wenn durch Zusatz von Kleien, Krapp, die organische Substanz und von frischem Indigo der hinweggenommene in der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird, so läfst sich die einmal angesetzte Küpe 5—6 Monate zum Färben benutzen.

Bei zuviel Kalk nimmt der Indigogehalt, das Färbungsvermögen der Flüssigkeit, ab, es entsteht durch Bildung einer Haut von kohlensaurem Kalk eine mattblaue Blume, Zusatz von kohlensaurem Ammoniak hebt diese schädliche Wirkung auf. Wenn die Fäulnifs des Waids im Anfang, begünstigt durch eine zu hohe Temperatur, zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reducirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Uebelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läfst sich überhaupt mit Vortheil der Stärkezucker, minder wohlfeil Honig, anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkezucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten. Diese Küpe hat den Vortheil eines sehr geringen Bodensatzes, aus dem sich jederzeit durch verdünnte Salzsäure aller blaue Indigo, der ihm beigemischt ist, wieder gewinnen läfst. Ein dem Indigo gleiches Gewicht Stärkezucker, in den meisten Fällen noch weniger, reicht hin, um die Reduction zu bewirken. Bei der sogenannten Pottaschküpe wird der Indigo durch Contact mit Krapp, Kleie und Pottasche (auf 120 Kubikfufs Wasser 12 Pfund Indigo, 86 Krapp, 86 Kleie und 48 Pfund Pottasche, von der man die Hälfte im Anfange, nach 36 Stunden ¼ und nach 72 Stunden das letzte Viertel zusetzt) reducirt. Dieser Art ähnlich ist die *Opermentküpe* (1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 175 Wasser, 1 Th. Kalk und 1 Th. Aurumpigmentum), wo die Reduction auf Kosten des sich bildenden Schwefelkaliums und der arsenigen Säure vor sich geht, so wie die *Urinküpe*.

Unter *kalter Küpe, Vitriolküpe,* versteht man eine Auflösung von weifsem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur von 1 Th. feingeriebenem Indig, 2 Th. kupferfreiem Eisenvitriol, 3 Th. Kalkhydrat und 150 bis 200 Th. Wasser erhält. Vortheilhaft ist es, aus dieser Küpe durch Zusatz von Aetzammoniak und anderthalb kohlensaurem Ammoniak den freien Kalk, welcher die Verbindung des Farbstoffs mit dem Zeuge hindert, hinwegzunehmen.

Sächsisches Blau. Mit diesem Namen bezeichnet man die durch schwefelsauren Indigo auf Zeugen erhaltene Farbennüance; in rauchender Schwefelsäure aufgelöster Indigo wurde zuerst in Sachsen von *Barth* zum Färben angewendet. Man trägt den trocknen feingepulverten Indigo in 4—6 Th. rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen, wobei alle Erhitzung vermieden werden mufs. Die Auflösung wird in ihr 30—50faches Volum Wasser gegossen, und die zu färbende Wolle in dieser Flüssigkeit erwärmt. Am schönsten wird die Farbe, wenn man sich des indigblauschwefelsauren Kali's, dessen Auflösung in Wasser man mit Schwefelsäure ansäuert, zum Färben bedient.

Um den Gehalt an reinem Farbstoff in dem käuflichen Indigo zu bestimmen, giebt es bis jetzt kein besseres Mittel, als die fortgesetzte Behandlung einer abgewogenen Menge desselben mit Wasser, Salzsäure,

Aetzkalilauge und zuletzt mit Alkohol, wo dann das Gewicht, welches bleibt, den reinen Indigogehalt ausdrückt. Alle andern Proben können kaum auf annähernde Genauigkeit Anspruch machen, sie werden deshalb, wie die *Chlorprobe*, die *Reductionsprobe*, niemals angewendet.

Coccusroth, Carminstoff (Carmine).

Von *Pelletier* und *Caventou* 1818 zuerst rein dargestellt. — Macht den Farbstoff der *Cochenille* (*Coccus Cacti*) aus.

§. 209. Man erhält das Coccusroth, indem man die gepulverte Cochenille zuerst mit Aether digerirt, um alles Fett zu entfernen; dann den Rückstand durch Alkohol kochend erschöpft, den Weingeist vom Auszug gröfstentheils abdestillirt, und den Rest in einem offenen Gefäfse in gelindester Wärme verdunstet; den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol kalt, versetzt die vom braunen Absatz befreite klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether, welcher den Farbstoff niederschlägt, indem eine gelbe Substanz gelöst bleibt. (Andere Bereitungsarten.) — Die *Eigenschaften* des Coccusroths sind: Es bildet purpurrothe, kristallinische Körner, oder eine hochrothe, syrupartige Masse; ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett ohne Fällung, durch Alaunerdehydrat wird das Roth als ein schöner Lack gefällt. In der Hitze wird es zerlegt und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. — *Bestandtheile* im Hundert: 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 40,45 Sauerstoff und 3,56 Stickstoff; *Pelletier*.

Bereitung des Carmins: Nach *Trommsdorff* (*dessen* pharmac. chem. Wörterbuch Bd. 1. S. 562). Zu 6 Pfund in einem kupfernen Kessel siedenden Wassers setzt man 2 Unzen feingepulverte Cochenille, läfst 5 bis 6 Minuten kochen und schüttet 1 Drachme reinen Alaun zu. (Nach *John* setzt man noch 1¼ Drachmen Zinnsolution und 1 Drachme Natron zu. Andere setzen sogleich etwas Kali- oder Natron-Lösung zur Cochenille und erst später Alaun.) Nach 3 Minuten seiht man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb in etwas flache Gefäfse von Porcellan, läfst sie 3 Tage stehen, giefst die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag ab, und trocknet diesen im Schatten. Aus der abgegossenen Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit noch ein feinerer Carmin ab. (Verschiedene andere Vorschriften zur Bereitung des Carmins finden sich im Magaz. für Pharmac. Bd. 6. S. 162. — Um eine feurige schöne Farbe zu erhalten, soll man den Carmin an hellen sonnigen Tagen bereiten.) Der *Carmin* ist eine der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Der gröbere Rückstand kann, mit mehr Alaun gekocht und mit Kali präcipitirt, auf *Florentiner-Lack* benutzt werden. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der Cochenille erhält man die *rothen Schminkläppchen*, *Tournesol*, *Bezetta rubra*. — Dem obigen Coccusroth nahe verwandt ist

Lackroth von *Stocklack* (*Lacca in ramulis*), welches durch Ausziehen aus demselben mit natronhaltigem Wasser und Fällen mit Alaun erhalten wird. — Ferner das

Chermesroth (von *Coccus Ilicis*). — Beide verhalten sich gegen Reagentien wie obiges Carminroth.

Ueber das von *Bizio* entdeckte *Erythrogen* s. Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland Bd. 4. Heft 3.

Ueber die *braune* harzähnliche Masse im Opium, *Opiumharz*, s. *Pelletier* in den Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 175.

Aloe.

Unter dem Namen *Aloe* (*soccotrina, hepatica, caballina*) kommt in dem Handel der eingedickte Saft von verschiedenen Species Aloe (*soccotrina, perfoliata, spicata*) vor, welcher als ein sehr geschätztes Arzneimittel in der Medicin häufig angewendet wird, und eine stickstoffhaltige Materie enthält, die sich von allen übrigen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure unterscheidet.

§. 210. Die besseren Sorten Aloe werden durch freiwilliges Ausfliefsen des Saftes der an der Spitze abgeschnittenen Blätter in der Sonnenwärme und Eintrocknen bereitet. Das durch Auspressen der Blätter oder Auskochen erhaltene Extract wird minder geschätzt. Die vorzüglich angewendete Aloe ist die *soccotrinische* (von der Insel Sokotorah); sie kommt in grofsen braunrothen Massen vor von muschligem Bruch, welche in dünnen Splittern durchscheinend roth sind, der Bruch ist glänzend, gepulvert ist sie safrangelb, leicht zerreiblich und hat einen der Myrrhe ähnlichen Geruch. Sie besitzt einen rein bittern, lange anhaltenden Geschmack.

Die Aloe ist in Weingeist und heifsem Wasser vollständig löslich. Die heifs gesättigte wässerige Lösung setzt beim Erkalten eine braune pulvrige Substanz ab, die sich in heifsem Wasser wieder löst und ohne Veränderung wieder daraus niederfällt.

Der kalte wässerige Auszug der Aloe enthält den wirksamen Bestandtheil dieses Heilmittels; der unauflösliche Rückstand ist mäfsig bitter, und von gleicher Beschaffenheit wie der aus der heifsen Lösung sich bildende Absatz. Der letztere ist harzartig, löst sich aber vollständig in heifsem Wasser.

Der kalte wässerige Auszug ist, bei Abschlufs der Luft bereitet, hellgelb, bei Luftzutritt braun, abgedampft giebt er eine bräunliche durchscheinende Masse, von äufserst bitterm Geschmack, sie ist in Aether in sehr geringer Menge löslich, leicht in Alkohol und Wasser. Die wässerige Auflösung ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie wird durch Schwefelsäure harzartig gefällt. Als Mittel zur weiteren Reinigung von dem in kaltem Wasser unlöslichen Gemengtheil der *Aloe* wendet *Braconnot* Bleioxid an, welches er dem kochenden kaltbereiteten Auszug der Aloe soccotrina zusetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach *demselben* den bittern löslichen Bestandtheil in reinem Zustande. *Winckler* sättigt einen kochenden Auszug von Aloe mit Glaubersalz und läfst erkalten, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Absatz und den Kristallen ab und dampft sie weiter ein, wo sich reines Aloebitter an der Oberfläche der Flüssigkeit harzartig abscheidet. Durch Auflösung in Alkohol und Verdampfen erhält man ein hellgelbes Extract, was etwa 34 p. c. vom Gewicht der Aloe beträgt. Alle bis jetzt über diesen Körper angestellten Versuche sind sehr unvollkommen und verdienen wiederholt zu werden.

Der Absatz, den man gewöhnlich für Harz nimmt, löst sich leicht in Alkalien, selbst Kalkwasser; er scheint ein Produkt der Einwirkung der Luft auf den in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil zu seyn; die alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt.

Eine kalte wässerige Lösung der Aloe wird durch neutrales essigsaures Bleioxid braun gefällt; wenn dieses Salz keinen Niederschlag bewirkt, so entsteht durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid eine neue Fällung von hellgelber Farbe, in der Art, dafs wenn die freigewordene Säure jedesmal mit Ammoniak hinweggenommen wird, zuletzt der bittere Geschmack der Auflösung völlig verschwindet. Durch Alkalien wird die Farbe der wässerigen Auflösung dunkler, ebenso durch Eisenoxidsalze.

Bei trockner Destillation, so wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, erhält man aus der Aloe eine reichliche Menge Ammoniak.

Zersetzungsprodukte der Aloe durch Salpetersäure.

Wenn man Aloe mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Zustand der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht *künstliches Aloebitter*, welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht. Die bemerkenswerthesten Untersuchungen dieser Säuren sind von *Braconnot* und *Schunck*. *Braconnot* entdeckte die Polychromsäure, *Schunck* die beiden andern Säuren.

Künstliches Aloebitter, Polychromsäure. Man übergiefst zur Darstellung des künstlichen Aloebitters 1 Theil Aloe soccotrina mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht. Beim Erwärmen in einer Retorte erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, mit Entwickelung von salpetriger Säure. Man dampft die tief dunkelgelbe Auflösung zur Syrupdicke ab, und vermischt sie mit kaltem Wasser, wo unreines künstliches Aloebitter niederfällt. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser, bis die durchlaufende Flüssigkeit eine reine Purpurfarbe annimmt, erhält man es rein. In der sauren Waschflüssigkeit bleibt viel Oxalsäure gelöst.

Vollkommen ausgewaschen stellt das künstliche Aloebitter ein hochgelbes oder braunes Pulver dar, von sehr bitterm zusammenziehenden Geschmack, es röthet Lackmus und löst sich in 800—850 Th. Wasser mit Purpurfarbe, in siedendem leichter. Die Auflösung wird durch Säuren gelb gefärbt. Trocken erhitzt zerlegt es sich mit heftiger Verpuffung und starker Lichtentwickelung; es löst sich in verdünnten Säuren in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten oder Wasserzusatz wieder ab. Seine kochende wässerige Lösung ertheilt der Seide eine tiefe Purpurfarbe, etwas ins Braune spielend; wird der Stoff vorher mit Kupfersalzen, Zinnoxidulsalzen, Alaun etc. gebeizt, so lassen sich damit alle Nuancen von Braun, Blau, Violett, Grün und Gelb färben. Diese Farben widerstehen dem Seifenwasser, sie werden aber im Lichte in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht. Wolle färbt das künstliche Aloebitter tief schwarzroth, ins Schwarze spielend.

Das künstliche Aloebitter löst sich in wässerigen alkalischen Flüssigkeiten leicht auf mit rothbrauner Farbe. Wird die gesättigte Auflösung des künstlichen Aloebitters in Kali mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe. Der Niederschlag und die Flüssigkeit enthalten zwei von einander verschiedene Körper von sauren Eigenschaften, die man als Hauptbestandtheile des künstlichen Aloebitters zu betrachten hat; die eine nennt *Schunck Aloetinsäure*, die andere *Aloeresinsäure*.

Die *Aloeresinsäure* ist in dem braunrothen Niederschlag an Baryt gebunden, und kann daraus durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten werden; ihre Verbindungen mit den schweren Metalloxiden sind meistens unlöslich, von brauner Farbe; ihre Verbindungen mit Kali und Natron kristallisiren nicht, sondern bilden bei dem Abdampfen dicke gallertartige braunrothe Massen.

Die *Aloetinsäure* erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der von dem erwähnten Barytniederschlag getrennten Flüssigkeit; sie fällt als ein hochgelbes, nicht kristallinisches Pulver nieder, welches mit den Basen rothe, meistens lösliche Salze bildet. Die gesättigte Auflösung der Säure in Kali liefert beim Verdampfen und Abkühlen kleine glänzende Nadeln von dunkel blutrother Farbe, an der Luft verdampft sind die Kristalle ziemlich lang, rubinroth.

Die Zusammensetzung beider Säuren ist nicht ermittelt.

Chrysamminsäure. Formel $C_{15} H_2 N_4 O_{12} + aq$ (*Schunck*). Zur Darstellung dieser Säure übergiefst man 1 Th. Aloe mit 8 Th. Salpetersäure von 1,37, erhitzt, bis die erste starke Einwirkung vorüber ist, in einer weiten Porcellanschale, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die Salpetersäure zu $^2/_3$ ab. Man setzt nun dem Rückstand aufs Neue 3—4 Th. Salpetersäure zu, und erhält das Ganze einige Tage in einer der Siedhitze nahen Temperatur, so lange man noch Gasentwickelung bemerkt. Wenn bis dahin der gröfste Theil der Salpetersäure abdestillirt ist, vermischt man den Rückstand mit Wasser, so lange noch Fällung erfolgt. Der Niederschlag ist Chrysamminsäure, in der Säure bleibt Chrysolepinsäure und Oxalsäure gelöst.

Die sich absetzende Chrysamminsäure ist unrein, sie enthält freie Salpetersäure, Chrysolepinsäure und, beim Mangel an Salpetersäure, eingemengte Aloetin- und Aloeresinsäure. Nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser, wodurch die drei ersten Säuren entfernt werden, bleibt sie in Gestalt eines grünlichgelben, schuppig kristallinischen, glänzenden Pulvers zurück, eine Beschaffenheit, welche das Gemenge von Aloetinsäure und Aloeresinsäure niemals zeigt. Das reine Kalisalz giebt, in siedendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die reine Chrysamminsäure darstellt.

Die Chrysamminsäure besitzt eine goldgelbe Farbe und besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas leichter löslich sind. Die Auflösung ist purpurroth, von bitterm Geschmack, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heifser Salpetersäure und andern Mineralsäuren. Trocken erhitzt verpufft sie heftig mit einer leuchtenden rufsigen Flamme und dem Geruch nach bittern Mandeln und salpetriger Säure. In Chlorgas erwärmt entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, ebenso bei anhaltendem Kochen mit starker Kalilauge.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure leicht, beim Erwärmen mit starker Gasentwickelung. Nach längerem Kochen kristallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben glänzenden Schuppen, welcher mit Kali eine in kaltem und siedendem Wasser unlösliche, mit Natron eine in kleinen goldgrünen Nadeln lösliche Verbindung liefert.

Beim Erwärmen der Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Zusatz von Wasser und Erkalten setzt sich ein Körper in kleinen grauschwarzen diamantglänzenden Nadeln ab, die sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe lösen. Diese Auflösung mit Salpetersäure vermischt liefert kleine gelbe, stark glänzende Blätter, verschieden von der Chrysamminsäure.

Chrysamminsaure Salze. In dem Kali-, Baryt- und Bleisalz dieser Säure ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid;

sie sind durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und verpuffen beim Erhitzen. Mineralsäuren entziehen die Basis, und hinterlassen die Chrysamminsäure.

Chrysamminsaures Kali. Die bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure nach dem Auswaschen mit Wasser erhaltene unreine Säure wird mit 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und so lange eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, bis alles gelöst ist. Man filtrirt und läfst erkalten, wo das chrysamminsaure Kali kristallisirt. Die feinen körnigen Kristalle werden nun mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser hellroth abfliefst. Das von aloetin- und aloeresinsaurem Kali auf diese Weise befreite Salz wird nun zum zweitenmale umkristallisirt.

Aus einer kochendheifsen gesättigten Auflösung erhält man beim raschen Erkalten dieses Salz in Gestalt eines prächtig carminrothen kristallinischen Pulvers, beim langsamen Erkalten in kleinen goldgrünen Kristallblättern, ähnlich dem Murexid. Es löst sich in 1250 kaltem Wasser, die Auflösung ist purpurroth.

Das *Natronsalz* und *Bittererdesalz* sind dem Kalisalz in ihren Eigenschaften ähnlich.

Chrysamminsaurer Kalk und *Baryt* sind dunkelroth, körnig-kristallinisch, sehr schwerlöslich; das *Bleioxidsalz* ist ziegelroth, das *Silbersalz* dunkelbraun, beide unlöslich. Das *Kupferoxidsalz* ist in heifsem Wasser löslich, kristallisirbar; ebenso das *Zinkoxidsalz*.

Alle diese Salze zeigen, mit einem Polirstahl trocken gerieben, einen gelben Metallglanz.

Chrysamminsäure und Ammoniak. Chrysamminsäure löst sich in heifsem wässerigem Ammoniak zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten kleine dunkelgrüne Kristallnadeln absetzt. Diese Kristalle sind in ihrem chemischen Verhalten von dem der übrigen chrysamminsauren Salze verschieden. Diese Kristalle geben, in heifsem Wasser gelöst, mit andern Metallsalzen Niederschläge, die in ihrem äufsern Ansehen und ihrer Zusammensetzung von den chrysamminsauren abweichen. Wird die heifse Auflösung mit Salpetersäure vermischt, so wird sie hellpurpurroth, ohne Chrysamminsäure abzusetzen; erst nach dem Erkalten setzen sich daraus schwarze diamantglänzende Blätter ab, die durch Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Kochen mit Kali, unter Verlust von Ammoniak, wieder in Chrysamminsäure rückwärts übergehen. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

Chrysolepinsäure. Die bei der Darstellung der Chrysamminsäure erhaltene saure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird zur Kristallisation abgedampft; die erhaltenen Kristalle werden durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Oxalsäure befreit. Der Rückstand besteht entweder aus reiner Chrysolepinsäure, in glatten Schuppen oder Blättern von glänzend gelber Farbe, oder ihre Kristallblätter sind gemengt mit künstlichem Aloebitter, in Gestalt eines gelben, nicht kristallinischen Pulvers. In letzterem Fall mufs die Säure in Kalisalz verwandelt werden, aus dessen heifser gesättigter Lösung die Chrysolepinsäure beim Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten kristallisirt. Die Chrysolepinsäure erhält man in schönen goldgelben Schuppen und Kristallblättern, welche dunkler sind wie Picrinsalpetersäure, in ihren Eigenschaften sonst derselben sehr ähnlich sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter. Die heifse Auflösung setzt nach dem Erkalten die Säure als gelbes glanzloses Pulver ab; aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt, behält sie ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Die wässerige Auflösung ist gelbbraun, sehr bitter, durch Salpetersäure wird sie hellgelb. In einer Röhre erhitzt schmilzt die trockene Säure zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch wird; weiter erhitzt verflüchtigt sie sich in stechenden, die Lunge stark angreifenden Dämpfen. Rasch und stark erhitzt

zerlegt sie sich plötzlich mit heftiger Explosion, unter Ausscheidung von Kohle. In trockenem Chlorgase geschmolzen bildet sich keine Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalilauge eingedampft entwickelt sich zu Ende Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Nach der Analyse von *Schunck* besitzt die Chrysolepinsäure die nemliche Zusammensetzung wie die Picrinsalpetersäure, ihre Formel ist $C_{12} H_4 N_6 O_{15}$, aq; allein ihre Salze weichen in ihrem Verhalten von den picrinsalpetersauren ab, namentlich ist das chrysolepinsaure Kali weit leichter löslich wie das picrinsalpetersaure; sie detoniren übrigens beim Erhitzen mit der nemlichen Heftigkeit.

Chrysolepinsaures Kali. Formel: die nemliche wie die des picrinsalpetersauren Kali's. Werden die bei der Darstellung aus Aloe und Salpetersäure erhaltenen, von der Oxalsäure befreiten Kristalle der rohen Chrysolepinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Kristallisation gebracht, so erhält man zuerst eine kristallinische Kruste von chrysolepinsaurem Kali, später ein Gemenge dieses Salzes mit aloetinsaurem Kali. Das letztere ist dem chrysolepinsauren in leichten Flocken beigemengt und kann durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden. Durch wiederholte Kristallisation erhält man reines chrysolepinsaures Kali in braungelben, glänzenden, langen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen violetten Metallglanz zeigen. Aus einer heifsen concentrirten Auflösung setzt es sich in Schuppen ab. Das *Natronsalz* ist löslicher wie das Kalisalz, es kristallisirt in langen, spitzen Nadeln, die Kristallflächen sind gestreift und besitzen einen grünen Metallglanz. Das *Ammoniaksalz* kristallisirt in braunen Nadeln. Das *Barytsalz* ist leicht löslich und leicht in kurzen dunkelgelben Prismen zu erhalten. Das *Silbersalz* ist schwerlöslich, kristallisirbar, es stellt dunkelbraunrothe Nadeln dar, die im Lichte ein Farbenspiel von Roth und Grün zeigen.

Eine heifse concentrirte Auflösung des Kali- oder Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxid gemischt, setzt gelbe starkglänzende Kristallblätter ab, welche eine Verbindung sind von basisch chrysolepinsaurem Bleioxid mit neutralem essigsaurem Bleioxid, $2(C_{12} H_4 N_6 O_{15}), 3PbO + C_4 H_6 O_3, PbO$. Mit Wasser gekocht verlieren sie ihr kristallinisches Ansehen und verwandeln sich in ein gelbes Pulver, welches sich in einem Ueberschufs von einer gesättigten Auflösung von essigsaurem Bleioxid wieder löst und mit seinen früheren Eigenschaften beim Erkalten wieder kristallisirt. In verdünnter Essigsäure lösen sich die Kristalle leicht; die Auflösung setzt, zur Syrupconsistenz gebracht, kleine dunkelbraune metallglänzende Schuppen des neutralen (?) Bleisalzes ab. Das Verhalten dieser Bleisalze charakterisirt die Chrysolepinsäure. Das picrinsalpetersaure Kali bildet mit essigsaurem Bleioxid einen gelben pulverigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag.

Bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure geht bei der Destillation ein flüchtiger Körper über, von Bittermandelgeruch. *Boutin* scheint ihn dargestellt zu haben, doch sind seine Eigenschaften nicht näher von ihm beschrieben und es gelang *Schunck* seine Darstellung nicht.

Asparagin.

Zusammensetzung im kristallisirten Zustand $C_8 N_4 H_{16} O_6 + 2aq$.
Zusammensetzung des bei 120° getrockneten $C_8 N_4 H_{16} O_6$.

Synonyme: Asparamid, Althäin, Agédoil.

Das Asparagin entdeckten 1805 *Vauquelin* und *Robiquet*. Später fand letzterer eine kristallisirbare Substanz im Süfsholz, die *Caventou* Agédoil nannte, und *Bacon* eine angeblich alkalische in Althäawurzeln, welche er Althäin nannte. Genauere Versuche von *Henry & Plisson* zeigten jedoch,

dafs alle diese Substanzen identisch sind. — Das Asparagin u. s. w. findet sich in den Spargelsprossen, dem Süfsholz, der Althäawurzel, dem Beinwell (Symphytum, off.), den Kartoffeln und wohl noch mehreren andern Pflanzen.

§. 211. Man macerirt zu seiner Darstellung zerschnittene Althäwurzeln mit einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, seiht die Flüssigkeit klar ab, schlägt den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und verdampft das Filtrat zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 3—4 Tagen scheiden sich daraus körnige, wie Sand anzufühlende Kristalle von Asparagin ab, die man durch Abwaschen mit Wasser und Umkristallisiren reinigt. *Boutron* und *Pelouze* wenden anstatt Kalkwasser reines Wasser an, und verfahren sonst wie angegeben. *Vauquelin* und *Robiquet* erhielten das Asparagin durch Aufkochen des ausgepreßten Saftes frischer Spargeln, Abdampfen und Kristallisiren.

§. 212. Das Asparagin kristallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen, oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gew. bei 14° C.; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend, knirscht zwischen den Zähnen und ist mäfsig hart, leicht zerreiblich. Beim Erhitzen werden die Kristalle unter Wasserverlust (11,91 p. c.) undurchsichtig. Es löst sich in 58 Th. Wasser von 13° C., leichter in heifsem. Es ist in Weingeist, nicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien wird es nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme zerlegt in Ammoniak und Asparaginsäure. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn es in geschlossenen Apparaten mit Wasser einer hohen Temperatur ausgesetzt wird; auch in gährenden Flüssigkeiten zerlegt es sich in dieselben Produkte. Metallsalze werden von seinen Auflösungen nicht gefällt.

Asparaginsäure. Syn.: *Aspartsäure, Asparamsäure.* Zweibasische Säure. Formel der wasserfreien in dem Silbersalz $C_8 N_2 H_{10} O_6$; der kristallisirten $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2aq.$

Diese Säure entsteht aus dem Asparagin durch Behandlung mit Alkalien und starken Säuren. Am einfachsten wird sie durch Kochen mit Kalilauge gebildet, wenn es so lange fortgesetzt wird, bis man keine Entwickelung von Ammoniak mehr bemerkt. Es entsteht asparaginsaures Kali, aus dem sich beim Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne die Asparaginsäure abscheidet; sie bleibt rein zurück, wenn der trockene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Die *Asparaginsäure* stellt zarte weifse, glimmerartige Blättchen dar, von Perlmutterglanz, sie sind geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack; löslich in 128 Th. Wasser von 15°, in siedendem leichter; unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Weingeist. Die Auflösungen röthen Lackmus; durch mäfsig concentrirte Salpetersäure unveränderlich, selbst beim Sieden. Beim anhaltenden Sieden mit starker Salzsäure, so wie beim Erhitzen in starker Kalilauge zersetzbar in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Die Asparaginsäure verliert bei 120° nichts an ihrem Gewicht.

Die Asparaginsäure entsteht, indem sich von den Elementen des kristallisirten Asparagins die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak trennen.

Asparagin. Ammoniak. Asparaginsäure.

$$C_8 N_4 H_{20} O_8 - N_2 H_6 = C_8 N_2 H_{14} O_8$$

Asparaginsaure Salze. Die Asparaginsäure enthält 2 At. Wasser (13,48 p. c.), welche in den Salzen ganz oder zur Hälfte ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Metalloxid. Die bis jetzt dargestellten Salze sind meistens in Wasser löslich. Das Silbersalz ist ein weifses kristallinisches Pulver, seine Formel ist $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2AgO$.

Organische Basen.

Unter organischen Salzbasen begreift man im engern Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxide besitzen, die sich also mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermögen. Sie unterscheiden sich wesentlich von den stickstofffreien Basen, dem Aethyl und Methyl, insofern in ihren Salzverbindungen, durch wechselseitige Zersetzung mit andern Salzen, die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren; sie sind in diesem Verhalten am ähnlichsten den Ammoniaksalzen.

Die gröfere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzentheilen und Pflanzensäften, sie heifsen *vegetabilische* oder *Pflanzenbasen*, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den organischen Basen, welche in ihrer wässerigen oder weingeistigen Lösung geröthetes Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heifsen auch *organische Alkalien, Alkaloide.*

Die erste in der Natur vorkommende organische Basis wurde von *Sertürner* (1804) entdeckt; das allgemeine Verfahren zur Darstellung der organischen Basen richtet sich nach dem Zustande und den Eigenschaften, die sie besitzen. Die in Wasser unlöslichen erhält man aus den Pflanzenstoffen, in denen sie vorkommen, durch Ausziehung mit einer verdünnten Säure, welche damit ein lösliches Salz bildet. Im Kleinen werden die Pflanzenstoffe mit Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigem Wasser wiederholt ausgekocht, bis der letzte Auszug keine nachweisbare Spuren von organischen Basen mehr enthält; im Grofsen geschieht das Ausziehen durch die sog. Deplacirungsmethode, in welcher die gröblich gepulverten Stoffe, in mehr hohe als weite Gefäfse gefüllt, anfänglich mit verdünnten Mineralsäuren, zuletzt mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction ausgelaugt werden. Der zweite, dritte und die folgenden Aufgüsse werden zum Ausziehen von frischen Stoffen benutzt, in der Art also, dafs man stets nur sehr concentrirte Auszüge zur weiteren Bearbeitung verwendet. Der saure Auszug wird entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Concentration durch Abdampfen, mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo dann die Pflanzenbase, wiewohl meistens gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Reinigung geschieht, wenn sie in Alkohol in der Kälte und Wärme ungleich löslich ist, durch Kristallisation aus Alkohol, oder man sättigt sie genau mit einer Säure, mit der sie ein lösliches leichtkristallisirbares Salz bildet, behandelt diese Auflösung mit kalkfreier Thierkohle, reinigt das Salz durch weitere Kristallisationen aus Wasser, und schlägt zuletzt aus dem reinen Salze die Basis mit einem Alkali nieder.

Manche organische Basen sind in Wasser löslich, flüchtig und destillirbar; diese erhält man, wie das *Coniin, Nicotin*, am besten auf die Weise, dafs man den Samen, das Kraut oder den Pflanzentheil, worin sie vorkommen, mit einer verdünnten Mineralsäure auskocht, die erhaltene Auflösung zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit einer starken Kalilauge vermischt und der Destillation unterwirft. Man erhält in diesem Fall ein Destillat, welches die flüchtige Basis und zu gleicher Zeit eine reichliche Menge Ammoniak enthält. Man sättigt das Destillat mit ver-

dünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure, dampft es zur Trockne ab und digerirt es in der Kälte mit Alkohol, wo oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben, während sich das oxalsaure oder schwefelsaure Salz der organischen Basis auflöst. Aus der weingeistigen Auflösung desselben entfernt man den Weingeist durch Verdampfen, bringt den Rückstand in ein verschliefsbares Glas, setzt ihm sein halbes Volum einer starken Kalilauge und sodann sein gleiches Volum Aether zu, und sucht das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen. Das Kali scheidet die organische Basis ab, welche von dem Aether aufgenommen wird; es entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Auflösung der Basis in Aether ist; in einer Retorte abdestillirt entweicht das Ammoniak mit den Aetherdämpfen und es bleibt die Basis zurück, welche bei fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade in reinem Zustande überdestillirt.

Auf eine ähnliche Weise erhält man die in Wasser und Aether löslichen organischen Basen, indem der saure Auszug abgedampft und die concentrirte Auflösung mit Aetzkalilauge und mit Aether digerirt wird, wo man eine ätherische Auflösung der Basis erhält, die beim Verdampfen des Aethers die Basis hinterläfst.

Was die alkalischen Eigenschaften der organischen Basen betrifft, so scheint der Stickstoff einen hauptsächlichen Antheil daran zu haben. Die meisten organischen Basen enthalten Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in keiner einzigen fehlt der Stickstoff; in manchen ist kein Sauerstoff enthalten, und in denen, in welchen Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht, scheint er in keiner Beziehung zu ihrer Fähigkeit zu stehen, mit den Säuren Salze zu bilden. In geradem Gegensatz mit dem Verhalten der basischen Metalloxide nimmt nemlich mit ihrem Sauerstoffgehalte die Säuremenge, die sie zu ihrer Sättigung bedürfen, nicht zu; die sauerstofffreien organischen Basen bedürfen bei gleichen Gewichten mehr Säure, um neutrale Salze zu bilden, als die sauerstoffhaltigen, und diese um so *weniger* Säure, *je mehr* Sauerstoff sie enthalten.

Die meisten bis jetzt untersuchten Basen enthalten in einem Atom (in derjenigen Menge, die man bedarf, um 1 Aeq. irgend einer Säure zu neutralisiren) 1 Aeq. Stickstoff, einige enthalten 2 und mehr Aequivalente von diesem Elemente.

Die vom Kristallwasser befreiten organischen Basen vereinigen sich direct und ohne etwas abzugeben mit wasserfreien Wasserstoffsäuren.

Zu Sauerstoffsäuren verhalten sie sich wie Ammoniak, indem sie sich nur mit den Hydraten dieser Säuren vereinigen, deren Hydratwasser, als wesentlicher Bestandtheil des Salzes, ohne Zersetzung nicht abgeschieden werden kann. Wie das Ammoniak bilden ihre salzsauren Salze Doppelverbindungen mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid. Von den Ammoniaksalzen abweichend ist der Kristallwassergehalt ihrer salzsauren Salze.

Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weifs gefällt, der Niederschlag ist ein gerbsaures Salz, was durch Sauerstoffaufnahme an der Luft in ein lösliches gallussaures Salz übergeht.

Durch Chlor erleiden die organischen Basen, so wie ihre Salze, bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung, es entsteht Salzsäure, die sich mit der freien Basis zu einem löslichen Salze vereinigt, was durch Chlor eine weitere Zersetzung erfährt. Eine Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, braungelb, hochroth, blutroth, zuletzt wird sie wieder gelb. Chlorgas bringt in Strychninsalzen einen weifsen Niederschlag hervor, welcher so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in Auflösung vorhanden ist; bei Einmengung von Brucin ist der Niederschlag gelb oder roth gefärbt; der Strychnin-Niederschlag enthält Chlor und Stickstoff. Da derselbe noch in Flüssigkeiten entsteht, die nur $^1/_{800}$ Strychnin enthalten, so läfst sich das Chlor als Erkennungsmittel des

Strychnins benutzen. Es ist kürzlich von *Fufs* behauptet worden, dafs das Brucin eine Verbindung sey von Strychnin mit einem Harze, was sein Verhalten gegen Chlor nicht sehr wahrscheinlich macht. Chinin- und Cinchoninsalze werden durch Chlor gelb, rosenroth, violettroth; es schlägt sich ein rother harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird. Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb; Narcotin wird fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich ein brauner, beim Waschen grau werdender Körper nieder. (*Pelletier.*) Eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin, die man mit Chlor gesättigt hat, nimmt bei Uebersättigung mit Ammoniak eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird an der Luft braun, und liefert abgedampft einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst. (*Brandes & Leber.*)

Löst man 2 Th. *Strychnin* mit 1 Th. Iod in heifsem Alkohol auf und läfst erkalten, so bilden sich gelbe glänzende, dem Musivgold ähnliche Kristallschuppen, und aus der rückständigen Flüssigkeit kristallisirt iodwasserstoffsaures Strychnin. Aus einer Auflösung von *Brucin* in Alkohol erhält man mit Iodtinktur einen braun orangefarbenen Niederschlag; bei Ueberschufs von Iod ist derselbe braun, harzartig. *Chinin* und *Cinchonin* liefern, auf dieselbe Weise behandelt, klare braune Flüssigkeiten, die beim Verdampfen safrangelbe Blättchen einer Iodverbindung, zuletzt iodwasserstoffsaures Salz absetzen.

Die ebenerwähnten Niederschläge sind Iodverbindungen, sie werden durch Säuren beim Erwärmen unter Freiwerden von Iod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali und Natron in Berührung entsteht Iodkalium, mit salpetersaurem Silberoxid gelbes Iodsilber und das salpetersaure Salz dieser Basen. Wo der Sauerstoff des Silberoxids oder des Kaliums hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Iodkalium oder Iodsilber übergehen, ist nicht ermittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese Iodverbindungen, welche von *Pelletier* zuerst dargestellt wurden, mit einer Reihe von andern identisch sind, die von *Bouchardat* als Verbindungen von Iod mit iodwasserstoffsauren Salzen beschrieben worden sind; sie werden nach ihm dargestellt durch Fällung eines Salzes einer organischen Basis mit einer mit Iod gesättigten Auflösung von Iodkalium. Es entstehen in diesem Fall gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol zum Theil lösliche und kristallisirbare Niederschläge, die mit Eisen und Zink in Berührung sich entfärben und damit Doppelverbindungen von Iod-Eisen oder -Zink und dem iodwasserstoffsauren Salz der Basis bilden. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Iodkalium, in eine Portion unveränderter Basis, und in eine zweite Portion, die den Sauerstoff des in Iodkalium übergegangenen Kaliums enthält; die letztere soll hierdurch in eine neue salzfähige Basis verwandelt werden.

Aus dem Verhalten dieser Basen zu Iod erklärt sich die Eigenschaft der Iodsäure, in den iodwasserstoffsauren Salzen der organischen Basen unter Freiwerden von Iod gefärbte Niederschläge hervorzubringen.

Das Morphin weicht in seinem Verhalten zu Iod von den andern Basen ab, es entsteht iodwasserstoffsaures Morphin und ein brauner Körper, der kein Morphin mehr enthält.

Die Wirkung der Säuren auf die organischen Basen, insofern sie dadurch verändert werden, ist nur einer Färbung nach bekannt, welche das *Brucin* und seine Salze durch Salpetersäure, *Morphin* durch diese Säure und Iodsäure erfahren. Das Brucin wird durch Salpetersäure *blutroth* gefärbt (woran der Gehalt in brucinhaltigem Strychnin erkannt wird), *Morphin* wird *rosenroth*. Anhaltend mit überschüssiger Salpetersäure gekocht werden sie zerstört, die rückständige Flüssigkeit ist meistens gefärbt und enthält kein Ammoniak.

Was die Wirkung der Alkalien auf organische Basen betrifft, so weifs man davon äufserst wenig; manche sind in Alkalien löslich (Chinin in warmem Ammoniak, Morphin in kaustischen fixen Alkalien), alle werden beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Verändernde Einwirkungen von Salzen auf organische Basen kennt man nur einer Färbung nach, welche Morphin und seine Salze mit Eisenchlorid und Goldchlorid zeigt, sie nehmen damit in Berührung eine dunkelblaue, leicht verschwindende Farbe an.

Uebersicht der Zusammensetzung der organischen Salzbasen.

a) *Sauerstofffreie, flüchtige Basen.*

	1) Anilin. *Fritzsche.* berechn.	2) Nicotin. (in d. Platinverb.) *Ortigosa.* berechn.	3) Coniin (?). *J. L.* gefund.
Kohlenstoff	77,63	73,26	66,91
Wasserstoff	7,40	9,65	12,00
Stickstoff	14,97	17,09	12,81
	100,00	100,00	Sauerstoff 8,28
			100,00
Formel:	$C_{12} H_{14} N_2$.	$C_{10} H_{16} N_2$.	$C_{12} H_{28} N_2 O$?
Atomgew. ber.	1181,6.	Atgew. ber. 1035,4.	Atgew. 1369 (?).
		— gef. 1042,5.	

b) *Aus dem ätherischen Senföl entstehende Basen.*

	4) Thiosinammin. *Varrentrapp u. Will.*	5) Sinammin. *Varrentrapp u. Will.*	6) Sinapolin. *Varrentrapp u. Will.*
Kohlenstoff	41,66	58,77	60,32
Wasserstoff	6,81	7,20	8,42
Stickstoff	24,12	34,03	19,96
Sauerstoff	0,00	0,00	11,30
Schwefel	27,41	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00
Formel:	$C_8 H_{16} N_4 S_2$.	$C_4 H_6 N_2$.	$C_{14} H_{24} N_4 O_2$.
Atgew. ber.	1467,7.	Atgew.?	Atgew. ber. 1773,9.
— gef.	1496,7.		— gef. 1784.

c) *In den Chinarinden enthaltene Basen.*

	7) Chinin. *J. L.* berechn.	8) Cinchonin. *J. L.* berechn.	9) Aricin? *Pelletier.*
Kohlenstoff	74,37	78,18	71,0
Wasserstoff	7,30	7,66	7,0
Stickstoff	8,60	9,05	8,0
Sauerstoff	9,75	5,10	14,0
	100,00	100,00	100,0
Formel:	$C_{20} H_{24} N_2 O_2$.	$C_{20} H_{24} N_2 O$.	$C_{20} H_{24} N_2 O_5$?
Atgew. ber.	2055,53.	Atgew. ber. 1955,5.	Atgew. ber. 2155.
— gef.	2062.	— gef. 2005,1.	

d) *In den Papaveraceen vorkommende Basen.*

10) Morphin.

	berechn.
Kohlenstoff	72,28
Wasserstoff	6,74
Stickstoff	4,80
Sauerstoff	16,18
	100,00

Formel: $C_{35}H_{40}N_2O_6$.
Atgew. ber. 3602.
— gef. 3700.

11) Codein.

	berechn.
	74,27
	6,93
	4,92
	13,88
	100,00

$C_{35}H_{40}N_2O_5$.
3702.

12) Narcotin.

	berechn. I.	berechn. II.
	65,27	64,99
	5,32	5,30
	3,78	3,11
	25,63	26,16
	100,00	100,00

$C_{40}H_{40}N_2O_{12}$. — $C_{38}H_{48}N_2O_{14}$.
4684. 5645.

13) Thebain.

Kane.

	berechn.		gefund.
Kohlenstoff	74,57	—	74,41
Wasserstoff	6,83	—	6,78
Stickstoff	6,89	—	6,94
Sauerstoff	11,71	—	11,87
	100,00		100,00

Formel: $C_{25}H_{28}N_2O_5$?
Atgew. ber. 2562,6.
— gef. 2623 — 2745.

14) Pseudomorphin.

Pelletier.

	gefund.
	52,74
	5,81
	4,08
	37,37
	100,00

$C_{21}H_{56}N_2O_{14}$?
4090.

15) Narcein.

	Couerbe. gefund.		*Pelletier.* gefund.
Kohlenstoff	57,02	—	54,73
Wasserstoff	6,64	—	6,52
Stickstoff	4,76	—	4,33
Sauerstoff	31,58	—	34,42
	100,00		100,00

Formel: $C_{28}H_{40}N_2O_{12}$? — $C_{52}H_{48}N_2O_{16}$?
Atgew. ber. 4016,3. 4821,9.
— gef.

16) Chelidonin.

Will.

	berechn.
	68,90
	5,62
	11,97
	13,51
	100,00

$C_{40}H_{40}N_4O_6$.
4438,1.
4434,9.

e) *In den Solaneen, Strychnaceen u. s. w. vorkommende Basen.*

17) Atropin.

J. L.

	gefund.
Kohlenstoff	70,98
Wasserstoff	7,83
Stickstoff	4,83
Sauerstoff	16,36
	100,00

Formel: $C_{34}H_{46}N_2O_6$?
Atgew. ber. 3662,9.

18) Solanin.

Blanchet.

	gefund.
	62,11
	8,92
	1,64
	27,33
	100,00

$C_{84}H_{136}N_2O_{28}$?
10308,6.
10763.

19) Jervin.

Will.

	berechn.
	76,41
	9,36
	5,89
	8,34
	100,00

$C_{60}H_{90}N_4O_4$.
6001,7.
6014.

20) Brucin.

	berechn.
Kohlenstoff	71,11
Wasserstoff	6,60
Stickstoff	7,49
Sauerstoff	14,80
	100,00

Formel: $C_{44} H_{50} N_4 O_7$.
Atgew. ber. 4729,1.
— gef. 4860,0.

21) Strychnin.

	berechn.
	76,36
	6,51
	8,04
	9,09
	100,00

$C_{44} H_{46} N_4 O_4$.
4404,25.
4404,4.

22) Sabadillin.
Couerbe.

	gefund.
	64,18
	6,88
	7,95
	20,99
	100,00

$C_{20} H_{25} N_2 O_5$?
3368,3.
2637,6.

23) Veratrin.
Couerbe, Dum. u. *Pellet.*

	gefund.	gefund.
Kohlenstoff	71,48 —	66,75
Wasserstoff	7,67 —	8,54
Stickstoff	5,43 —	5,04
Sauerstoff	16,42 —	19,67
	100,00	100,00

Form. *Couerbe:* $C_{54} H_{43} N_2 O_6$?
Atgew. ber. 3644,4.
— gef. 3418,1.

24) Delphinin.
Couerbe.

	gefund.
	76,69
	8,89
	5,93
	7,49
	100,00

$C_{27} H_{38} N_2 O_2$?
2677,9.
2627,8.

25) Staphisain.
Couerbe.

	gefund.
	73,57
	8,71
	5,78
	11,94
	100,00

$C_{16} H_{23} N O$?

26) Menispermin.
Pellet. u. *Couerbe.*

	gefund.
Kohlenstoff	71,89
Wasserstoff	8,01
Stickstoff	9,57
Sauerstoff	10,53
	100,00

Formel: $C_{18} H_{24} N_2 O_2$?
Atgew. ber. 1902,6.

27) Emetin.
Pelletier.

	gefund.
	64,57
	7,77
	4,30
	22,96
	100,00

$C_{57} H_{54} N_2 O_{10}$?
ber. 1369.

28) Corydalin.
Fr. Döbereiner.

	gefund.
	63,05
	6,83
	4,32
	25,80
	100,00

$C_{34} H_{44} N_2 O_{10} \frac{1}{2}$?

29) Berberin.
Buchner, V. u. *S.*

	berechn.
Kohlenstoff	61,16
Wasserstoff	5,44
Stickstoff	4,29
Sauerstoff	29,11
	100,00

Formel: $C_{35} H_{36} N_2 O_{12}$.
Atgew. ber. 4124,1.
— gef. 4135,8.

30) Piperin.

	berechn.
	71,94
	6,56
	4,90
	16,70
	100,00

$C_{34} H_{38} N_2 O_6$.
3613.
3490.

31) Harmalin.
Varrentrapp u. *Will.*

	berechn.
	74,80
	6,64
	14,48
	4,08
	100,00

$C_{24} H_{26} N_4 O$.
2450,7.
2454.

32) Caffein.
Pfaff u. *J. L.*

	berechn.
Kohlenstoff	49,79
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	28,78
Sauerstoff	16,12
	100,00

Formel: $C_8 H_{10} N_4 O_2$.
Atgew. ber. 1227,9.

33) Theobromin.
Woskresensky.

berechn.		gefund.
46,43	—	46,97
4,21	—	4,61
35,85	—	35,38
13,51	—	13,04
100,00		100,00

$C_9 H_{10} N_6 O_2$.
1543,8?

Aus der Betrachtung der Formeln des *Chinins* und *Cinchonins* ergiebt sich, dafs beide nur durch das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander verschieden sind, in der Art, dafs man beide als Oxide eines und desselben Radikals betrachten könnte. Eine ähnliche Beziehung zeigt sich zwischen dem *Codein* und *Morphin*, und ihr Vorkommen in einerlei Pflanzen, ihre wechselnde Menge giebt der Vermuthung Raum, dafs diese chemische Beziehung nicht zufällig ist, und dafs eine dieser Basen durch Aufnehmen oder Abgeben von Sauerstoff in die andere übergehen kann. Versuche, diese Verwandlung künstlich zu bewirken, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt, woraus sich natürlich nicht folgern läfst, dafs sie unmöglich ist. Nach dem von *Varrentrapp* und *Will* erhaltenen Atomgewicht des Brucins enthält es die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr als das Strychnin.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs der Stickstoff in diesen Basen in der Form von Ammoniak oder in der Form von Amid enthalten und dafs die basischen Eigenschaften hiervon abhängig seyn könnten. In dem Harnstoff hat man in der That eine Amidverbindung von basischen Eigenschaften, allein seine Constitution als Amid ist nur eine Vorstellung, für welche man keinen Beweis hat. Soviel ist gewifs, wenn Ammoniak fertig gebildet in diesen Körpern enthalten wäre, so mufste man ein Ammoniaksalz bei ihrer Zerstörung durch Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat eine dem Amid entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten; beides ist nicht der Fall.

Berzelius hat für die organischen Basen zur Bezeichnung ihres elektropositiven Charakters den oder die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit dem darüber angebrachten Zeichen der positiven Elektricität vorgeschlagen, was in dem Folgenden beibehalten wird. $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ bezeichnet 1 At. Chinin; $\overset{+}{\mathrm{Ci}}$ = 1 At. Cinchonin etc. etc.

Unter den organischen Basen sind Anilin, Coniin, Nicotin ölartig, flüchtig, die andern gröfstentheils kristallisirbar, farblos, geruchlos, luftbeständig; an sich gewöhnlich geschmacklos, besitzen sie in ihren Auflösungen oder in der Form von löslichen Salzen meistens einen sehr bittern oder bitterscharfen Geschmack; sie gehören in gewissen Dosen zu den kräftigsten Heilmitteln.

Die salzsauren Salze aller bis jetzt bekannten organischen Basen geben, wie oben erwähnt, mit Platinchlorid Doppelverbindungen, welche kein Wasser enthalten; gewöhnlich sind diese unlöslich und besitzen die Form von kristallinischen gelben Niederschlägen; manche davon, wie die des Morphins und Nicotins, sind schwer löslich, andere, wie das Coniin-Platindoppelsalz, leicht löslich in Wasser. Der Schwierigkeit wegen, die Salze der organischen Basen in einer für die Ausmittelung ihres Atomgewichts geeigneten Form zu erhalten, werden diese Platindoppelsalze gewöhnlich zu dieser Bestimmung benutzt, und als Grundlage zur Berechnung wird diejenige Menge organischer Basis als ein Atom angenommen, die sich in diesen Platindoppelsalzen verbunden findet mit 1 At. Platin. Aus der nach dem Glühen rückbleibenden Menge Platin wird das Atomgewicht des Salzes berechnet, aus dem man, nach Abzug von 1 At. Platinchlorid, das Atomgewicht des wasserfreien neutralen salzsauren Salzes übrig behält.

Eine weingeistige Auflösung von Picrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure) fällt die weingeistigen Auflösungen von Chinin, Cinchonin, Oxyacanthin reichlich hellgelb, Brucin dunkelgelb, Strychnin heller gelb wie Brucin; Morphin, Narcotin, Veratrin, Solanin, Coniin, Emetin werden nicht davon gefällt; Codein giebt damit einen schwachen Niederschlag. Der Chinin- und Cinchoninniederschlag ist in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich; der Brucin- und Strychninniederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, der erstere mit blutrother Farbe. (*Kemp.*)

a) *Flüchtige, ölartige organische Basen.*

Anilin.

Symb. $\dot{A}$. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Kristallin von *Unverdorben.* Als Zersetzungsprodukt der Anthranilsäure und der anthranilsauren Salze entdeckt von *Fritzsche.*

Bei seiner Darstellung trennen sich von den Bestandtheilen der kristallisirten Anthranilsäure (s. S. 547) die Elemente von 2 At. Kohlensäure, $C_{14} H_{12} N_2 O_4 - 2CO_2 = C_{12} H_{12} N_2 = 1$ Atom Anilin. Gewöhnlich destillirt bei seiner Darstellung etwas Anthranilsäure mit über, von der man es durch Rectification über etwas Kalihydrat in einem Strome kohlensaurem Gas befreit.

Das Anilin stellt eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar von starkem unangenehm aromatischen Geruch; mit Aether und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar; in Wasser nur wenig löslich nimmt es beim Contact damit eine gewisse Menge auf, welche bei Destillation mit dem ersten Drittel des Destillats übergeht; an der Luft wird es gelb, dann braun und in einen harzähnlichen Körper verwandelt. Es löst in der Hitze Schwefel auf, der in der Kälte wieder auskristallisirt; es verbindet sich mit Iod unter Erhitzung.

Mit Salpetersäure im Ueberschufs erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. In den Anilinsalzen bringt wässerige Chromsäure einen tief schwarzblauen chromoxidhaltigen Niederschlag hervor.

Chlorwasserstoffsaures Anilin, $\dot{A}, Cl_2 H_2$, ist leichtlöslich, kristallisirbar. *Oxalsaures Anilin,* $\dot{A}, \bar{O}$, aq; in Wasser löslich und daraus in schönen, mehrere Linien langen Nadeln kristallisirbar; es enthält 67,64 p. c. Anilin.

Nicotin.

Symb. $\dot{N}i$. Entdeckt von *Reimann* und *Posselt.* (Formel und Zusammensetzung s. S. 562.)

§. 213. Die ätherische Auflösung des Nicotins, welche man nach S. 560 erhalten hat, wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, der Rückstand in der Retorte nach Entfernung des Aethers in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbade destillirt; es geht im Anfange ein etwas wasser- und alkoholhaltiges, in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über. Es ist zweckmäfsig, während der Destillation einen schwachen Strom kohlensaures Gas durch die Retorte zu leiten, theils um die Destillation zu beschleunigen, theils um den zersetzenden Einfluss der Luft abzuschliefsen.

Man kann auch trockene Tabaksblätter mit $^1/_{12}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wasser destilliren, den Rückstand noch 2mal oder überhaupt so lange mit Zusatz von Wasser wieder destilliren, bis er nicht mehr scharf schmeckt. Die Destillate sättigt man mit Schwefelsäure, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne; zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit wässerigem Kali und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wieder-

holt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeckt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und der Aether in gelinder Wärme abdestillirt. Das rückständige bräunliche Nicotin wird vorsichtig im salzsauren Kalkbad rectificirt. (*Reimann* und *Possel.*)

§. 214. Reines Nicotin stellt eine farblose, klare, ölartige Flüssigkeit dar, von schwachem (bei Ammoniakgehalt sehr starkem) Geruch nach Tabak; es siedet bei 246° unter Zersetzung, destillirt in niedrigeren Temperaturen langsam und ohne Rückstand über; sein spec. Gew. ist 1,048 (*O. Henry* und *Boutron-Charlard*). Es stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und bräunt vorübergehend Curcumapapier. Es ist leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; mischt sich mit Wasser und wird aus dieser Auflösung, wenn sie mit Kalihydrat gesättigt wird, ölartig wieder abgeschieden. Aether entzieht der wässerigen Auflösung alles Nicotin; es ist mischbar in jedem Verhältnifs mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Beim Contact mit trockenem Kalihydrat wird es zersetzt.

An der Luft bräunt sich das Nicotin unter Bildung einer harzigen Substanz. Salpetersäure, Iod und Chlor zersetzen das Nicotin.

Das Nicotin ist äufserst giftig (¼ Tropfen tödtet ein Kaninchen, 1 Tropfen einen Hund). Wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (bei einer Katze brachte ⅒ Gran Nicotin ins Auge gestrichen heftige Convulsionen mit Schäumen vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten hervor, Zufälle, die nach einer Stunde verschwinden).

Das Nicotin verbindet sich mit Säuren und neutralisirt sie vollständig. Alle diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig kristallisirbar.

Das mit Salzsäure schwach übersättigte Nicotin giebt, in nicht zu concentrirter Lösung mit Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag; wenn diese Mischung aber sich selbst überlassen wird, so bilden sich nach einigen Stunden darin rothgelbe, schwerlösliche, sehr regelmäfsige glänzende Nadeln einer dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelverbindung, welche nach der Untersuchung von *Ortigosa* nach der Formel $C_{10} H_{16} N_2, Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$ zusammengesetzt ist. War das Nicotin ammoniakhaltig, so entsteht unter diesen Umständen sogleich Platinsalmiak; filtrirt man in diesem Fall die Flüssigkeit rasch von dem Niederschlag ab und läfst sie ruhig stehen, so erhält man nach einiger Zeit das Nicotin-Platinsalz.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Nicotin in seiner wässerigen Lösung einen weifsen, schwach kristallinischen Niederschlag; nach *Ortigosa* ist er nach der Formel $C_{10} H_{16} N_2, Cl_2 Hg$ zusammengesetzt.

Durch Digestion des ölartigen Nicotins mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, von denen die obere eine reichliche Menge Kali gelöst enthält; wird sie der Destillation unterworfen, so geht ein ölartiger Körper von angenehmem Geruch über, der, mit Salzsäure und Platinchlorid gemischt, keine Kristalle von Nicotinplatinsalz liefert. Bei gelindem Abdampfen liefert diese Mischung eine reichliche Kristallisation von gelblichen durchsichtigen Blättern, welche in Wasser leicht löslich sind und darin von Nicotin-Platinchlorid wesentlich abweichen.

Coniin (Coniinum).

Synonyme: Schierlingsstoff, Cicutin.

Das Coniin beobachtete zuerst *Gieseke* 1826. Es gelang ihm aber nicht, dasselbe rein abzuscheiden. *Geiger* stellte es 1831 zuerst rein dar. — Findet sich in allen Theilen des *Schierlings (Conium maculatum)*.

§. 215. Man erhält das Coniin am reichlichsten aus den Früchten (sogenannten Samen) des Schierlings, indem diese zerquetscht, mit dem 4—6fachen Gewicht Wasser in einen Destillirapparat gegeben, ¼ der angewendeten Menge Früchte Aetzkalilauge oder ein Gemenge von ⅙ Pottasche und ½ Kalkhydrat zugesetzt, und nach gehörigem Umrühren so lange destillirt wird, als noch ein stark riechendes alkalisches Wasser übergeht; dieses sättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke, behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether-Weingeist, aus 1 Theil Aether und 2 Theilen 90procentigem Alkohol bestehend, so lange dieser noch etwas aufnimmt, zieht den Aetherweingeist ab und erhitzt den Rückstand mit Zusatz von etwas Wasser so lange in einer offenen Schale über dem Wasserbad gelinde, als noch Alkoholdämpfe entweichen. Dann versetzt man die Flüssigkeit in einer Retorte mit etwa der Hälfte Aetzkalilauge, so dafs sie stark alkalisch reagirt, und destillirt etwas rasch im salzsauren Kalkbade in eine kaltgehaltene Vorlage bis zur Trockne. Das Coniin trennt man von der wässerigen Flüssigkeit, giefst diese in die Retorte zurück und wiederholt die Operation etwa mit neuem Zusatz von etwas Aetzkali, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Auf ähnliche Art verfährt man mit *kurz vor dem Blühen gesammeltem, schon in Stengel geschosssenen, frischem Schierlingkraut.* Zum medicinischen Gebrauch ist das so erhaltene Coniin hinreichend rein. Um es völlig zu reinigen, bringt man es mit zerkleinertem Chlorcalcium in Berührung, so lange als dieses noch Wasser anzieht, giefst es davon ab, und destillirt es in trockenen Apparaten bei etwas raschem Feuer, unter Luftausschlufs, in eine kaltgehaltene Vorlage. Den etwaigen Ammoniakgehalt entfernt man, indem man es in einer Schale unter eine Luftpumpe neben Vitriolöl stellt und auspumpt, es wallt auf und Ammoniak entweicht in grofsen Blasen, so wie das Blasenbilden aufhört, entfernt man es und verwahrt es in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, am besten in zugeblasenen Glasröhren.

Nur frisches Schierlingkraut enthält das Coniin im unveränderten Zustande, beim Trocknen desselben verliert es seine giftigen Eigenschaften, dasselbe geschieht bei Darstellung des Extractes, wenn der Saft oder die Abkochung bei einer hohen Temperatur abgedampft werden. Der weingeistige Auszug der Samen enthält das Coniin in reichlicher Menge.

§. 216. Die *Eigenschaften* des Coniins sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare, farblosdurchsichtige, ölähnliche Flüssigkeit (ob es in starker Kälte erstarrt, ist bis jetzt

nicht untersucht), leichter als Wasser; das spec. Gewicht ist 0,89. Es riecht höchst durchdringend widerlich stechend, zum Theil dem Schierling ähnlich, doch auch abweichend, in der Nähe den Kopf sehr einnehmend und zu Thränen reizend, entfernt in geringer Menge mäuseähnlich; schmeckt höchst scharf widerlich, tabakähnlich; wirkt höchst energisch giftig, schon in sehr geringen Dosen (⅛ — 1 Gran) Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend! Die Wirkung ist jedoch bald vorübergehend, und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die Thiere schnell wieder vollständig. Bewirkt, äufserlich in's Auge gebracht, *keine* Erweiterung der Pupille. Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark und bleibend alkalisch; das wasserleere reagirt nicht alkalisch; Zusatz von wenig Wasser bewirkt zugleich alkalische Reaction. Ist flüchtig, auf Papier gebracht macht es einen durchscheinenden Oelfleck, der bei gelindem Erwärmen vollständig verschwindet (bei sehr langsamem Verdunsten entsteht Bräunung); in verschlossenen Gefäfsen destillirt es bei Luftausschlufs vollständig ohne Zerlegung über; sein Siedepunkt liegt bei 170° C.; in Verbindung mit Wasser destillirt es viel leichter über. — Das Coniin erleidet leicht, mitunter sehr merkwürdige, Veränderungen, wobei es zum Theil sehr schöne und mannigfaltige Färbungen annimmt! Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune harzähnliche Masse (s. u.). Doch geht die vollständige Zerlegung nur sehr langsam vor sich. Bei der Destillation desselben für sich oder mit Wasser in luftvollen Gefäfsen bräunt es sich ebenfalls und ein Theil wird zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird. Hiebei entwickelt sich immer Ammoniak. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme wie ein ätherisches Oel. Concentrirte Salpetersäure färbt Coniin schön blutroth, bei gröfserm Zusatz kommt die Mischung zum Kochen, es entwickelt sich salpetrige Säure, die Flüssigkeit färbt sich orange. Iod bildet mit Coniin sogleich dicke weifse Nebel, die Mischung erwärmt sich, wird blutroth, bei hinreichend Iod dunkelolivengrün und metallisch schimmernd, bei durchfallendem Licht schwarzroth, dick, extractartig, von widerlichem Geruch nach Iod und Coniin, Wasser nimmt nur einen Theil der Verbindung als farblose Flüssigkeit auf. Chlorgas bewirkt ebenfalls weifse Nebel, die Verbindung erhitzt sich, wird dunkelgrün, später braun, dick, extractartig, und verbreitet einen eigenthümlichen geistigen Geruch, in der Nähe auch den von Chlor, Wasser bildet damit eine trübweifsliche, später braun werdende Lösung, Aetzkali entwickelt Coniingeruch unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen bittern Masse. Trockenes salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, zuletzt tief indigblau. Vitriolöl bildet damit unter Erhitzung eine purpurrothe Verbindung, die später ins Olivengrüne geht. — In Wasser ist Coniin schwierig löslich und zwar *löslicher in der Kälte wie in der Wärme;* 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 100 Theile Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sie schmeckt scharf und reagirt stark alkalisch. Unter Luftzutritt bräunt sich die wässerige Lösung und trübt sich nach und nach unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen Masse. Coniin selbst löst ebenfalls Wasser und zwar bei *niederer Temperatur weit mehr als in der Wärme.* Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es ¼ Wasser auf. Die Lösung trübt sich

schon bei der Wärme der Hand; durch Erkalten bis auf etwa —6° C. nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf; die völlig klare Verbindung läfst beim Erwärmen den gröfsten Theil Wasser fahren! Iodtinktur bewirkt unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Wärmeentwickelung, safrangelbe, schnell vorübergehende Trübung, die Flüssigkeit wird dann fast wasserhell, Gallustinktur trübt sie ebenfalls und es lagern sich später graue Flocken ab. — Mit Weingeist ist Coniin in jedem Verhältnifs mischbar, die Verbindung ist weit löslicher in Wasser als reines Coniin, und ein Gemische von 1 Coniin und 4 Weingeist trübt sich nicht mit Wasser. Auch in Aether ist es leichtlöslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile; eben so ist es in ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich. In wässerigen Alkalien ist es weniger löslich als in Wasser und diese bewirken keine weitere Veränderung als Wasser selbst unter Luftzutritt.

§. 217. Säuren neutralisirt Coniin vollständig. Die *Coniinsalze* erhält man durch unmittelbares Saturiren des Coniins mit verdünnten Säuren und Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe. Sie sind, so weit sie untersucht sind, nur schwierig, unter Luftausschlufs, zum Theil kristallisirbar; im wasserleeren Zustande geruchlos, im wasserhaltenden verbreiten sie zum Theil schwachen Coniingeruch und schmecken höchst scharf widerlich, wirken giftig, doch nicht so energisch als reines Coniin (daher verdünnte Säuren, schnell angewendet, wohl als Gegenmittel gegen Vergiftung durch Coniin angewendet werden können). Alle sind sehr leicht löslich in Wasser, zerfliefsen zum Theil schnell an der Luft, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und in der Regel auch in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Die wässerige Lösung wird durch Iodtinktur (wie die wässerige Lösung des Coniins, s. o.) stark, aber schnell vorübergehend, safrangelb getrübt, durch Gallustinktur wird die Lösung flockig gefällt. Fixe Alkalien entwickeln aus den Coniinsalzen den durchdringenden betäubenden Coniingeruch. Durch Hitze werden sie zerstört. Die wässerige Lösung erleidet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt eine Veränderung, sie wird anfangs roth, dann violett, endlich dunkelgrün oder tief blau, Alkalien machen die Farben verschwinden, und entwickeln Coniingeruch. Beim Erwärmen und Verdampfen der wässerigen Lösungen unter Luftzutritt verdunkeln sie sich bald; es scheiden sich braune Flocken aus, gleichzeitig bildet sich ein Ammoniaksalz, und beim Zerlegen der Verbindung mittelst Alkalien scheidet sich neben Coniin und Ammoniak eine dunkelbraune, *bittere, geruchlose,* harzähnliche Masse aus (s. o.), die *keine* giftige Eigenschaften hat. (Dieselbe Substanz bildet sich auch beim Aussetzen des Coniins oder seiner wässerigen und geistigen Lösungen an die Luft; s. o.). Diese Substanz ist anfangs zähe, klebend, und trocknet nur langsam zu einer

festen Masse mit Firnifsglanz aus. Sie ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig; durch Hitze wird sie zerstört, wobei sich ammoniakhaltige Dämpfe entwickeln. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, doch wird dieses beim Erhitzen damit gelblich, die Substanz selbst wird halbflüssig und schwimmt theils auf dem Wasser; die wässerige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach alkalisch. In Weingeist und Aetherweingeist ist sie leicht löslich, die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren alkalisch; reiner Aether greift sie sehr wenig an. In verdünnten wässerigen Säuren ist die Substanz leicht auflöslich; die dunkelbraunen Auflösungen schmecken auch sehr bitter, Alkalien schlagen sie unverändert daraus nieder. Salpetersäure wirkt aber verändernd darauf ein, es scheiden sich aus der verdünnten Lösung harzähnliche Flocken aus. In wässerigen Alkalien ist die Substanz unlöslich und sie wirken selbst beim anhaltenden Erhitzen nicht verändernd darauf. In dem Maafse als sich diese Substanz nebst Ammoniak bildet, verschwindet das Coniin. — Man kennt bis jetzt

Salpetersaures Coniin, unter Luftzutritt in gelinder Wärme verdampft, bildet eine bräunliche extractartige Masse, mit kristallinischen Körnchen und Nadeln untermengt; sehr leicht löslich in Wasser.

Salzsaures Coniin, unter der Luftpumpe durch langsames Zusammentreten wässeriger salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten, bildet grofse zusammenhängende, farblosdurchsichtige Blätter, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen. Beim Verdampfen der Flüssigkeit an der Luft wird diese erst purpurroth, dann tief indigblau, und man erhält zuletzt braune blätterige Kristalle. (*J. L.*)

Weinsteinsaures Coniin trübte sich beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, wurde grün, dann braun, und zeigte Spuren von körniger Kristallisation. In Wasser löste sich das Salz mit Trübung und Ablagerung brauner Flocken.

Essigsaures Coniin trocknete unter ähnlichen Verhältnissen zu einer braunen, firnifsartigen Masse aus, die sich ebenfalls unter Trübung in Wasser löste.

Bis jetzt ist von Coniin nichts officinell. Es verdient jedoch als Arzneimittel eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, und dieser, so wie alle bisherigen Präparate desselben, wegen der leichten Zerlegbarkeit des Coniins sehr unsichere Mittel sind. (Vergl. über Coniin Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 72 u. 259; ferner Bd. 36. S. 159.)

b) *Aus dem Senföl entstehende Basen.*

Sinammin, *Sinapolin* und *Thiosinammin*. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Aus dem Senföl geht eine Reihe basischer Körper hervor, deren schon bei Gelegenheit des Senföls gedacht worden ist und deren Verhalten hier vervollständigt werden soll. Neuere Versuche haben nemlich gezeigt, dafs das Senfölammoniak ebenfalls den Charakter einer Basis besitzt. *Varrentrapp* und *Will* nennen es defshalb *Thiosinammin* und den durch Entschwefelung daraus entstehenden Körper *Sinammin*.

Das *Thiosinammin* (Senfölammoniak) erhält man leicht, wenn Senföl mit dem 3—4fachen Volum concentrirten wässerigen Ammoniaks zusam-

mengestellt werden; schneller erhält man Kristalle, wenn man in die Flüssigkeit noch Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinischen Masse, die man durch Umkristallisiren leicht farblos erhält.

Das Thiosinammin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, auch in Aether und Weingeist; es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt bei 70°, verliert bei 100° nichts an Gewicht, zersetzt sich aber bei 200° in freies Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzartig, spröde, kaum in Wasser, etwas leichter in Salzsäure löslich ist; die salzsaure Auflösung wird, wie die des Thiosinammins, durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Das Thiosinammin verbindet sich mit salzsaurem Gas; es bildet jedoch mit Säuren keine kristallisirbaren Salze. Die Platinverbindung hat die Formel $C_8 H_{16} N_4 S_2$, $Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$; der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag ist $C_4 H_8 N_2 S + Cl_4 Hg_2$. (*Varrentrapp* und *Will.*) Siehe auch Seite 460.

Das von *Robiquet* und *Bussy* zuerst beobachtete *Sinammin* erhält man am besten durch Entschwefelung des Thiosinammins mittelst Bleioxidhydrat. Man mischt Thiosinammin (Senfölammoniak) mit einem Brei von frischgefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxidhydrat und erwärmt im Wasserbade so lange, bis eine abfiltrirte Probe mit Kali und neuem Bleioxidhydrat sich nicht mehr schwärzt. Man zieht nun die Masse mit Wasser, zuletzt mit Alkohol wiederholt aus und verdampft in gelinder Wärme, wo ein farbloser Syrup zurückbleibt, in dem aber nach 6—8 Wochen schöne, durchsichtige Kristalle von Sinammin entstehen. Diese Kristalle verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, sie schmelzen beim Erwärmen und verlieren bei 100° ihren Wassergehalt. Das geschmolzene Sinammin erstarrt nur sehr langsam wieder.

Das Sinammin ist eine starke Basis, es zersetzt Ammoniaksalze, fällt Eisenoxid-, Kupferoxid- und Bleioxidsalze; die wässerige Auflösung reagirt stark alkalisch. Es verbindet sich mit salzsaurem Gas, bildet jedoch keine kristallisirbaren Salze. Platin- und Quecksilberchlorid werden davon gefällt, ebenso salpetersaures Silberoxid. — Erhitzt man Sinammin auf 160—200°, so entweicht nur Ammoniak, der Rückstand färbt sich kaum gelblich; er erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen, in Wasser kaum, in Salzsäure leichter löslichen Masse, welche, obwohl noch basisch in ihren Eigenschaften, von dem Sinammin gänzlich verschieden ist. Die salzsaure Auflösung dieses Körpers wird durch Ammoniak milchig getrübt; der ausgeschiedene Körper setzt sich harzartig an den Boden der Gefäfse an; Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen Verbindungen damit ein. Der von *Simon* bei der Bereitung des Sinammins beobachtete zweite Körper ist nichts anderes als ein basisches Bleioxidsalz gewesen.

Die Entstehung des Sinammins aus dem Thiosinammin erklärt sich leicht aus ihrer Zusammensetzung. Sie beruht einfach auf dem Austreten des ganzen Schwefelgehalts des letzteren in der Form von Schwefelwasserstoff. $C_8 H_{16} N_4 S_2 + 2PbO = C_8 H_{12} N_4 + 2PbS + 2H_2O$. (*Varrentrapp* und *Will.*) Es ist noch unentschieden, ob das Sinammin die Formel $C_8 H_{12} N_4$ oder $C_4 H_6 N_2$ hat.

Das von *Simon* entdeckte *Sinapolin* entsteht durch Entschwefelung des Senföls mittelst eines Alkali's oder Bleioxidhydrat. Man erhält es sehr leicht, indem man Senföl mit frischgefälltem Bleioxidhydrat digerirt, bis aller Schwefel entzogen ist; oder man erhitzt Senföl mit einem Ueberschufs an Barytwasser, bis aller Geruch verschwunden ist. In beiden Fällen wird die Masse über dem Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol oder Wasser heifs ausgezogen, wo nach dem Erkalten des Filtrats das Sinapolin herauskristallisirt. Der Rückstand von der Bereitung mit Bleioxidhydrat enthält Schwefelblei und kohlensaures Bleioxid, der von der Bereitung mit Baryt enthält Schwefelbarium und kohlensauren Baryt. Löst man Senföl in starkem Barytwasser auf und erhitzt beim Abschlufs

der Luft zum Sieden, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während Schwefelbarium und Sinapolin gelöst bleiben. — Das Sinapolin kristallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden, in der Siedhitze des Wassers schmelzenden Blättchen. Das geschmolzene Sinapolin erstarrt augenblicklich wieder zu einer schön kristallinischen Masse. Es ist in kalter Kalilauge nicht auflöslich, beim Kochen damit schmilzt es, ohne Ammoniakentwickelung, zu ölartigen Tropfen, die sich bei Zusatz von mehr Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und kristallinisch erstarren. Es ist leicht löslich in Schwefelsäure und Essigsäure und wird durch Ammoniak daraus wieder abgeschieden. Die heifs gesättigte wässerige Auflösung des Sinapolins reagirt alkalisch. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht, in höherer Temperatur wird es partiell zersetzt, indem ein Theil sich verflüchtigt. In trockenem salzsaurem Gas schmilzt das Sinapolin unter beträchtlicher Erhitzung und ohne Abscheidung von Wasser. Die Verbindung stöfst an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus und wird durch Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt; sie bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge. Bei der Bildung des Sinapolins tritt aus dem Senföl der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelkohlenstoff aus, während dafür die Bestandtheile des Wassers in die Basis eintreten. 2 At. Senföl und 2 At. Wasser bilden 1 At. Sinapolin unter Austretung der Elemente von 2 At. Schwefelkohlenstoff: $C_{16} H_{20} N_4 S_4 + 2H_2O = C_{14} H_{24} N_4 O_2 + 2CS_2$. Der Schwefelkohlenstoff bildet mit dem Bleioxid oder Baryt ein Schwefelmetall und ein kohlensaures Salz. (*Varrentrapp* und *Will.*)

c) *In den Chinarinden vorkommende Pflanzenbasen.*

Chinin (Chinium).

Synonyme: Kinin, Quinin, Chinastoff, Chinaharz.

Das Chinin wurde 1820 von *Pelletier* und *Caventou* fast gleichzeitig mit dem Cinchonin entdeckt. — Es findet sich in allen *ächten* Chinasorten, vorzüglich reichlich aber in der Königschina (*China regia vera* seu *Calisaya*).

§. 218. Man erhält das Chinin auf verschiedene Weise aus der Königschina durch Ausziehen derselben mit säure- (Salz-, Schwefel-Säure-) haltendem Wasser, Fällen des Auszugs mit einem Alkali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Entfernen des Weingeistes vom klaren Auszug durch Destillation. — Man digerire gepulverte Königschina mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, welches mit etwa $^1/_{50}$ Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert wurde, 24—48 Stunden unter fleifsigem Umrühren, bei etwa 60—70° R. (gut ist es auch, die China mit nur so viel, mit der gehörigen Menge Säure angesäuertem, Wasser zu imprägniren, dafs ein stark feuchtes klümperiges Pulver daraus wird, sie so einige Zeit liegen lassen, das Gemenge öfter durchzuarbeiten und dann erst mit der gehörigen Menge Wasser zu digeriren), kolire dann und presse den Rückstand *scharf* aus, feuchte ihn nochmals mit wenig warmem Wasser an, und presse wieder. (Die ausgezogene China erschöpft man weiter mit schwach angesäuertem Wasser, bis sie geschmacklos ist, und benutzt die schwachen Auszüge bei einer neuen Arbeit. Oder concentrirt sie durch Verdampfen in sehr gelinder Wärme.) Den concentrirten Auszug setze man einige Tage in offenen Gefäfsen unter öfterm Umrühren der Luft

aus, lasse das Trübende ablagern, filtrire, und versetze das Filtrat, so lange noch Trübung und flockiger Niederschlag entsteht, mit gepulvertem kristallisirtem kohlensauren Natron. Man prüfe öfter, ob auf neuen Zusatz von kohlensaurem Natron Trübung entsteht, und höre nicht eher auf, zuzusetzen, bis die Flüssigkeit klar bleibt. Es wird hiezu ein bedeutender Ueberschufs erfordert. (Vergl. auch Morphiumbereitung S. 588.) Das kohlensaure Natron gewinnt man wieder durch Verdampfen der Mutterlauge, Kristallisiren und Glühen des Salzes. Hiebei wird bei Anwendung von Schwefelsäure durch die gebildete Kohle von der anhängenden Lauge etwas Schwefelnatrium gebildet, was wohl der unmittelbaren Anwendung des kohlenhaltigen Salzes zu einer neuen Arbeit nichts schadet. Uebrigens kann man es auch mittelst kohlensaurem Kali u. s. w. reinigen. Den Niederschlag reinige man von anhängender Lauge durch Pressen und Waschen mit wenig Wasser, trockne und zerreibe ihn und behandle ihn mit dem 5—6fachen Gewicht Alkohol von 80—90 Procent Gehalt, bei gewöhnlicher Temperatur, und erschöpfe das Ungelöste mit neuen Mengen Weingeist, bis dieser nichts mehr auszieht. Ist der Auszug gefärbt, was bei pünktlicher Arbeit und guter Königschina nur in geringem Grade der Fall seyn wird, so digerire man ihn mit etwas gereinigter Thierkohle oder Blutlaugenkohle, bis er farblos ist; ziehe dann den Weingeist bis auf ¼ oder weniger ab, und lasse erkalten. Kristallisirt etwas Cinchonin heraus, so gieſse man die klare Lösung davon ab; ist auch Chinin als eine harzähnliche Masse niedergefallen, so nehme man dieses mit wässerigem Weingeist auf, versetze die sämmtliche Lösung mit etwas Wasser und ziehe allen Weingeist ab. Beim Erkalten bleibt Chinin-Hydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Masse zurück. Um den letzten Antheil Cinchonin zu entfernen, behandelt man es wiederholt mit reinem Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, und zieht den Aether vom klaren Auszug ab. Zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch ist diese letzte Reinigung unnöthig. Verlangt man es in Kristallen, so trockne man es in gelinder Wärme, über dem Wasserbad, bis es keinen Verlust mehr erleidet, löse es in absolutem Alkohol und überlasse die Lösung an trockener Luft der freiwilligen Verdunstung, oder verdampfe unter der Luftpumpe. Beim Verdampfen der vom Chinin getrennten dunkelbraunen Lauge sondert sich noch ein wenig sehr unreines Chinin aus, und aus der unkristallisirbaren Mutterlauge erhält man durch Behandeln des zur Trockne verdampften Rückstandes mit Alkohol wohl auch noch ein wenig sogenanntes *Chinoidin*. Man benutzt sie ferner zur Darstellung der Chinasäure, indem man diese an Kalk bindet und weiter nach S. 318 ff. reinigt. Gewöhnlich fällt man den sauren Chinaauszug mit Kalkhydrat (hiebei ist salzsäurehaltiges Wasser dem schwefelsäurehaltigen zum Ausziehen der China vorzuziehen), welches, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, unter beständigem Umrühren zugesetzt wird. Man mufs ebenfalls einen Ueberschufs, etwa ½₀ der angewendeten China, (*Henry* schlägt ¼ vor) zusetzen. Der kalkhaltige Niederschlag wird durch Pressen und Waschen gereinigt, mit Alkohol aus-

gezogen und mit dem geistigen Auszug weiter wie oben angegeben verfahren. Die Ausbeute ist hier meistens geringer, weil Chinin in der wässerigen Flüssigkeit gelöst bleibt, welches nur schwierig zum Theil durch Saturiren derselben mit einer Säure, Concentriren durch Verdampfen, Fällen mit einem Alkali und Reinigen des Niederschlags auf die angeführte Weise erhalten werden kann. — *Hermann* befeuchtet 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure, und läfst das Gemenge 4 Wochen an der Luft liegen, dann vertheilt er es in Glaskolben oder hölzernen Bottichen in 8 gleiche Theile und laugt mit Wasser in der Art aus, dafs die von der ersten Portion abgegossene Flüssigkeit auf die 2te, diese auf die 3te und so fort auf die 8te gegossen wird. Diese Operation wird wiederholt, bis die Flüssigkeit in der 8ten Flasche 6 p. c. fester Theile am Areometer zeigt. Die spätern Auswaschungen werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $\frac{1}{4}$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnoxidul versetzt, filtrirt und ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt; hierauf mit kohlensaurem Kali gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Die rückständige China wird wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkern Auszügen gewaschen und die Operation wie angezeigt noch 2- bis 3mal wiederholt; bei diesen letztern bedarf man aber nur halb so viel oder weniger Zinnsalz. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Hft. 3. S. 71.) — Vortheilhaft kann man auch zur Darstellung des Chinins (und Cinchonins) die gelbe China (China flava dura et fibrosa) anwenden. Man erschöpft diese mit schwefelsäurehaltigem (oder salzsäurehaltigem) Wasser wie angeführt, filtrirt, setzt kohlensaures Natron oder Kalkmilch zu, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kochendem Alkohol und verfährt wie oben angegeben wurde. Beim Abdestilliren des Weingeistes bis auf $\frac{1}{3}$ oder mehr, je nach seiner Stärke, und Erkaltenlassen kristallisirt hier immer ein grofser Theil Cinchonin heraus. Liefert die Flüssigkeit beim fernern Verdampfen noch mehr Kristalle, so dampft man weiter ab, zuletzt fällt (etwas cinchoninhaltiges) Chinin als eine harzige Masse nieder, welche auf die angeführte Art gereinigt wird. Zur Trennung des Cinchonins von Chinin kann man auch den Niederschlag mit Schwefelsäure genau saturiren und kristallisiren lassen; anfangs schiefst nur schwefelsaures Chinin an und die Mutterlauge enthält vorzüglich schwefelsaures Cinchonin. Beide Salze werden nun wie angeführt zerlegt und gereinigt. Bei diesen Arbeiten erhält man oft in der Mutterlauge viel sogenanntes Chinoidin, welches nach S. 585 weiter gereinigt wird. — Da die Chinarinden oft sehr ungleich an Alkaligehalt sind, so ist es zweckmäfsig, sie vorher hierauf zu prüfen. Man verfährt am einfachsten nach der zuerst angegebenen Bereitungs-Methode; erschöpft etwa 1 Unze mit säurehaltendem Wasser, verdampft den Auszug bis auf etwa 4 Unzen, filtrirt, fällt mit überschüssigem kohlensauren Natron, zieht den Niederschlag vollständig mit Alkohol aus und verfährt weiter wie angezeigt; oder bindet das Chinin an Schwefelsäure, die aber *nicht* vorherrschen darf, und verdampft in *gelindester* Wärme. Gute Königschina wird gegen 4—5 Procent, auch mehr Salz geben, gelbe China fast 2 Procent Chinin- und Cinchonin-Salz. Es versteht sich, dafs man bei solchen Versuchen im Kleinen *sehr pünktlich* arbeiten mufs, sonst erhält man ein falsches Resultat. (Vergl. über Prüfung der Chinarinden auch Annalen der Pharmacie Bd. 3. S. 12. und *Duflos* in *Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 62. S. 310.) — *Berzelius* schlägt vor, den Chinaauszug mit Gallusaufgufs zu fällen, den gewaschenen Niederschlag in Weingeist zu lösen, mit essigsaurem Bleioxid zu fällen, die durch Hydrothionsäure von Blei befreite Lösung mit einem Alkali nie-

derzuschlagen, und weiter wie angegeben zu verfahren. — Auf diese Art könnten vielleicht die meisten organischen Alkalien dargestellt werden.

Erklärung: Chinin ist in der China an Chinasäure (zum Theil auch an Chinaroth) gebunden, aber die Verbindung ist zum Theil leicht zerlegbar, beim Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil basisch chinasaures Chinin (und die Verbindung desselben mit Farbstoff) zurück. Man setzt defshalb Säure zu, um ein lösliches Chininsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen diese Verbindung und scheiden Chinin als in Wasser schwer löslich aus. Man setzt darum überschüssiges kohlensaures Natron zu, weil Chinin in dieser Flüssigkeit (fast) unlöslich ist, während viel färbende Substanz, welche die Lauge ganz dunkel macht, gelöst bleibt. Aehnlich wirkt der überschüssig zugesetzte Kalk oder Magnesia. Ein Theil Farbstoff (Chinaroth) fällt mit nieder. Beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit Alkohol wird nur Chinin (und Cinchonin) ausgezogen, der Farbstoff bleibt fast ganz ungelöst zurück. Thierkohle schlägt den Rest nieder. Beim Abdestilliren des Weingeistes kristallisirt zuerst Cinchonin, wenn welches vorhanden, als schwerlöslich heraus, Chinin bleibt gelöst (s. u.). Die vollständige Trennung beider Alkalien durch Aether gründet sich auf die Löslichkeit des Chinins in demselben, während Cinchonin darin unlöslich ist. Schwefelsaures Chinin ist weit schwerer löslich als schwefelsaures Cinchonin; daher sich beide Salze durch Kristallisation zum Theil trennen lassen. Die übrige Scheidungsart ist wie bei den andern organischen Basen.

§. 219. Die *Eigenschaften* des Chinins sind: Es kristallisirt nach *Pelletier* aus seiner Lösung in fast *wasserfreiem* Weingeist beim freiwilligen Verdampfen, nach *J. L.* auch aus einer heifsen etwas *ammoniakhaltigen wässerigen* Lösung, in sehr feinen seidenartig glänzenden Nadeln, büschelförmig; gewöhnlich ist es nicht kristallisirt, sondern bildet nur eine poröse, schmutzig-weifse Masse, die zerrieben ein weifses Pulver giebt. Alkalien schlagen es aus seinen sauren Auflösungen in weifsen käsigen Flocken nieder. Diese Flocken, so wie das kristallisirte Chinin, sind ein *Hydrat*. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, Nichtleiter der Elektricität, geruchlos, schmeckt sehr bitter, schmilzt leicht in der Hitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse erstarrt; läfst bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbad sein Wasser fahren und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unverändert. (Im luftleeren Raume über Feuer geschmolzen, nimmt es beim langsamen Erkalten auch eine kristallinische Textur an.) Das lufttrockene Chinin verliert bei 120° 14,2 p. c. = 3 At. Wasser. — In rascher Hitze wird es zerstört; entwickelt in trockener Destillation Ammoniak, und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme. — In Wasser ist Chinin schwer löslich; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es gegen 400, in der Kochhitze etwa 250 Theile. Die Lösung reagirt alkalisch, concentrirte Lösungen von Alkalien fällen daraus Chinin, Iodtinktur trübt sie braun, salpetersaures Quecksilberoxid und Silbersolution trüben sie weifs, Goldauflösung gelblichweifs und Platinauflösung gelblich, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt

sie schön grün, *Duflos;* Gallustinktur fällt sie stark weifs. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen Chinin in der Kälte ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Mischung erst *roth,* dann schwarz. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf in der Kochhitze nur 2 Theile, beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie schmeckt sehr bitter und reagirt bedeutend alkalisch. Auch in Aether ist es ziemlich löslich; 1 Theil bedarf gegen 60 Theile bei gewöhnlicher Temperatur.

§. 220. Mit Säuren bildet das Chinin die *Chininsalze.* Diese sind neutral und sauer, meistens kristallisirbar, und etwas schwerer löslich in Wasser, als die Cinchoninsalze; in Weingeist sind sie leicht löslich, schmecken viel bitterer als die Cinchoninsalze. Die wässerigen Lösungen der Chininsalze verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die Lösung des Chinins. Im Sonnenlicht färben sich die Chininsalze zum Theil gelb und braun.

Salzsaures Chinin, basisches. Formel: $2\overset{+}{Ch}, Cl_2H_2, 3aq$. Durch Sättigen von Chinin und Salzsäure zu erhalten, wobei man jedoch sehr leicht eine harzartige Masse erhält. Nach *Winkler* stellt man es am besten dar, wenn man 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin mit 139 Th. kristallisirtem Chlorbarium mischt, das Gemenge einige Zeit bei 40° mit Wasser digerirt, filtrirt und bei einer nicht über 40° gehenden Temperatur zur Kristallisation verdampft, wo das Salz beim Erkalten in weifsen perlmutterglänzenden Nadeln anschiefst. Es ist in Wasser etwas schwer löslich. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung ein Doppelsalz, welches sich in weifsen käsigen Flocken abscheidet und beim Erhitzen leicht schmilzt. Wird eine Lösung des salzsauren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, so fällt ein Doppelsalz nieder, welches nach dem Trocknen als pomeranzengelbes kristallinisches Pulver erscheint. Es bedarf 1500 Th. kalten, aber nur 120 Th. kochenden Wassers zu seiner Lösung. Alkohol nimmt nur $^1/_{2000}$ seines Gewichtes davon auf. Es besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 salzsaurem Chinin (*J. L.*). Vernachlässigt man den Zusatz von Salzsäure bei der Fällung, so erhält man ein Gemisch von zwei Niederschlägen, wovon der eine weifs, der andere gelb ist.

Das *neutrale salzsaure Chinin* erhält man durch Sättigen von Chinin mit trockenem salzsaurem Gas. Es enthält genau die doppelte Menge Salzsäure wie das aus den neutralen Lösungen kristallisirte.

Chlorsaures Chinin, auf ähnliche Art wie salzsaures zu erhalten, kristallisirt in büschelförmig-vereinten sehr zarten Prismen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. In gelinder Wärme schmelzen sie, beim Erkalten erstarrt das Salz zu einer durchsichtigen firnifsartigen Masse; in stärkerer Hitze explodirt es.

Iodwasserstoffsaures Chinin, basisches. Feine, zu Warzen vereinigte Kristalle (*Pelletier*). Das neutrale Salz, $\overset{+}{Ch} + I_2H_2$, kristallisirt in zarten gelben Blättern, es verliert bei 100° 7,35 p. c. Wasser.

Iodsaures Chinin, welches man durch Sättigen des Chinins mit wässeriger Iodsäure und Verdampfen erhält, kristallisirt in seidenartig glänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (s. u.) ähnlich; ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung wird durch freie Iodsäure gefällt, indem

ein sehr schwer lösliches saures Salz sich bildet. Auch andere leicht lösliche Chininsalze werden durch überschüssige Iodsäure gefällt; *Serullas*. (Aehnlich verhalten sich die übrigen organischen Alkalien gegen Iodsäure; bis auf Morphin, welches sich ganz eigenthümlich verhält.) Beim Erhitzen oder durch den Schlag verpufft es. — Wird von *Serullas* als Arzneimittel vorgeschlagen.

Schwefelsaures Chinin, basisches. Formel: $\overset{+}{2}Ch, SO_3, Saq.$ Wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des Chinins mit Schwefelsäure erhalten. Man mufs einen Ueberschufs von Schwefelsäure vermeiden, sonst entsteht leicht lösliches neutrales Salz. Ein Paar Tropfen Alkali der Lauge zugesetzt, bewirkt dann schnell Kristallisation. Da das basisch schwefelsaure Chinin ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser ist, so läfst es sich leicht rein darstellen. Man kann entweder die geistige Lösung des nach §. 218 erhaltenen Chinins, von der der Weingeist gröfstentheils durch Destillation getrennt wurde, geradezu mit Schwefelsäure neutralisiren und, wenn die Flüssigkeit gefärbt ist, etwas (ungefähr $^1/_{40}$ der angewendeten China) gereinigte Thierkohle zusetzen, oder das ausgeschiedene Chinin mit dem 30fachen Gewicht Wasser erhitzen, mit Schwefelsäure neutralisiren, gereinigte Thierkohle zusetzen und kochendheifs filtriren; beim Erkalten des Filtrats kristallisirt der gröfste Theil schwefelsaures Chinin heraus; enthält die Flüssigkeit noch Weingeist, so entfernt man ihn durch freiwilliges Verdunsten. Das Salz reinigt man von der Mutterlauge durch vorsichtiges Abgiefsen, wäscht es wiederholt mit kaltem Wasser (was ohne bedeutenden Verlust geschehen kann), und trocknet es an freier Luft, aber im Schatten. Kürzer wird es durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, aber es hat dann nicht die schöne, lockere, zarte, kristallinische Beschaffenheit, sondern ein mehr pulveriges Ansehen, und mufs nochmals kristallisirt werden. Es versteht sich, dafs wenn die Lauge farblos ist oder durch Zinnsolution u. s. w. entfärbt wurde, der Zusatz von Kohle unnöthig ist. Auch kann aus guter Königschina, wenn der saure Auszug stark verdampft und dann filtrirt wurde, ehe er mit Alkalien behandelt wird, ohne Kohle ein Theil schwefelsaures Chinin durch Waschen mit Wasser blendendweifs erhalten werden. Sämmtliche Mutterlaugen und Abwaschflüssigkeiten werden verdampft und auf schwefelsaures Chinin benutzt, indem man sie wiederholt, wie angeführt, reinigt oder sie bei einer neuen Arbeit zusetzt. — *Guilbert* behandelt die China anfangs mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak, entzieht ihr damit die färbenden Theile, Fett, Harz u. s. w., und erhält dann mit Schwefelsäure direct aus derselben ein reines weifses Salz. Eben so kann man mit Aetzkali oder Natronlauge verfahren, wie neuerlich *Cassola* vorschreibt. Derselbe kocht 2 Theile Königschina mit 8 Theilen Wasser, welches $^1/_{108}$ Aetzkali oder $^1/_{55}$ kohlensaures Kali enthält, seiht durch, preist und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser unter öfterm Pressen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint; dann kocht er wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, scheidet die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk ab, zersetzt das Filtrat mit einfach kohlensaurem Kali, löst den gewaschenen Niederschlag in Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt u. s. w. Auch ohne Anwendung von Alkohol erhält man auf diese Art reines schwefelsaures Chinin; doch soll die mit kohlensaurem Kali behandelte China nur einmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden (auf 2 Th. China 10 Th. Wasser und $^1/_{32}$ Schwefelsäure); das gefällte Chinin wird dann unmittelbar in verdünnter wässeriger Schwefelsäure aufgelöst, der Ueberschufs an Säure mit kohlensaurem Kalk entfernt, das Filtrat mit thierischer Kohle gekocht und heifs filtrirt. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 3. S. 73.) Hiebei möchte jedoch ein Verlust an Chinin nicht zu vermeiden seyn. Die Anwendung von überschüssigem kohlensauren Natron zur Ausscheidung des Chinins ist wohl allen diesen, zum Theil unnöthig umständlichen, Methoden bei weitem vorzuziehen! — Ohne Anwendung von Alkohol läfst sich auch (jedoch nicht ohne Verlust) nach *Henry* und *Plisson*

schwefelsaures Chinin erhalten: Diese kochen Königschina mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzen dem Filtrat so lange frisch bereitetes, noch feuchtes Bleioxidhydrat zu, bis es neutral ist und nur wenig gefärbt erscheint; das klare Filtrat befreit man durch Schwefelsäure oder Hydrothionsäure von Blei, filtrirt, setzt Kalkmilch nur wenig im Ueberschufs zu, und neutralisirt den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure. In den bleihaltigen Niederschlägen ist noch Chinin enthalten, das durch Ausziehen mit Alkohol u. s. w. zu erhalten ist. Die Mutterlauge enthält reinen chinasauren Kalk und kann auf Chinasäure benutzt werden. (Magaz. für Pharmac. Bd. 19. S. 155. — Ueber *Winckler's* Vorschlag, die Chinaalkalien und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol zu bereiten, siehe ebendaselbst S. 258.) — Die letzten Kristallisationen enthalten auch schwefelsaures Cinchonin, welches, als viel leichter in Wasser löslich, erst zuletzt kristallisirt, und die gefärbte unkristallisirbare Mutterlauge enthält sogenanntes *Chinoidin* (S. 585). — Das basisch schwefelsaure Chinin bildet sehr feine, weifse, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und zarte Blättchen, ist so leicht und locker wie Magnesia; schmeckt sehr bitter. Ist leicht schmelzbar; phosphorescirt bei 100° C. im Dunkeln durch Reiben. An trockener Luft verwittert es und verliert $^3/_4 = 10{,}75$ p. c. seines Kristallisationswassers. — Durch Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert nach *Baup* 740 Theile, leichter in heifsem, von welchem es 30 Theile bedarf. In Weingeist ist es leichter löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 60 Theile von 0,85 spec. Gewicht, in der Hitze weit weniger. Wenig löslich in Aether. — Wird es mit mehr Säure versetzt, so bildet es *einfach schwefelsaures Chinin*, das meistens in kleinen Nadeln anschiefst, die rectanguläre Säulen sind (*Geiger* erhielt es in langen, weifsen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, feinem Asbest ähnlich). Dieses reagirt sauer, besteht aus 1 At. Chinin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser. Ist viel leichter in Wasser löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 11 Theile. In der Hitze schmilzt es in seinem Kristallwasser und verliert bei 100° 24,66 p. c. Wasser. Daher kristallisirt es schwierig und es mufs bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins ein Ueberschufs an Säure vermieden werden. — Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört beide Salze leicht, färbt sie in der Hitze roth und verkohlt sie. (Selbst das Sonnenlicht bräunt reines schwefelsaures Chinin; *Leverkühn.*) Auch aus dem Grunde darf bei Bereitung des einfach schwefelsauren Chinins keine Säure vorherrschen. — Ueber Verfälschung dieses Salzes s. u. — Wird jetzt am meisten als Arzneimittel, in Pulverform mit Zucker u. s. w. verordnet.

Unterschwefelsaures Chinin erhält man durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt. Es kristallisirt leicht und ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz.

Phosphorsaures Chinin kristallisirt in farblosdurchsichtigen, perlmutterglänzenden Nadeln; ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Wird neuerlichst als Arzneimittel gegen Wechselfieber u. s. w. sehr angerühmt und selbst schwefelsaurem Chinin vorgezogen.

Blausaures Eisenoxidul-Chinin, eisenblausaures Chinin, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit blausaurem Eisenoxidul-Kali, Behandeln des unreinen Salzes mit lauem Alkohol und Verdampfen der geistigen

Lösung zu erhalten, — kristallisirt in verworrenen, grünlichgelben Nadeln von sehr bitterm, zugleich der Blausäure ähnlichen Geschmack. Ist leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, welches es besonders in der Hitze zerlegt. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 206.)

Kleesaures Chinin, basisches. Formel: $2\dot{C}h, \bar{O}$, aq (*Regnault*). Bildet ein weifses, kristallinisches, schwerlösliches Pulver.

Weinsteinsaures Chinin ist dem kleesauren ähnlich, aber leichter löslich.

Citronensaures Chinin, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit saurem citronensauren Natron zu erhalten, — kristallisirt in Nadeln von bitterm Geschmack, ist schwerlöslich in Wasser. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 208.)

Chinasaures Chinin, welches nach *Henry* und *Plisson* aufser durch unmittelbares Sättigen des Chinins mit reiner Chinasäure auch unmittelbar aus einer vorzüglich Chinin haltenden China erhalten wird; indem man das wässerige Decoct zur Syrupsdicke verdampft, in dem 3fachen Gewicht kaltem Wasser löst, filtrirt, zur Hälfte verdampft und bis fast zur völligen Neutralisation mit kohlensaurem Kalk versetzt, dann vorsichtig bis zur Neutralität Bleioxidhydrat zusetzt, das Filtrat mit Hydrothionsäure vom Blei befreit, zur Syrupsdicke verdampft, mit Alkohol von 0,842 spec. Gewicht auszieht, den Weingeist vom Filtrat abzieht, und den Rückstand wiederholt mit Wasser und Weingeist behandelt, bis letzterer nichts mehr abscheidet, und das Salz zuletzt der freiwilligen Verdunstung überläfst. — Oder man zerlegt chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Chinin, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Syrupsdicke, wo nach einigen Tagen das Salz anschiefst. Es kristallisirt schwierig in meistens warzenförmigen Krusten, zum Theil aus kleinen Nadeln bestehend; wird an der Luft trüb und zum Theil hornartig durchscheinend (im unreinen Zustande bildet es eine schmutzige gelblich grünliche Masse); ist leichtlöslich in Wasser, etwas schwerer löslich in starkem Weingeist; grünt Violensaft. Bei etwas vorwaltender Säure kristallisirt es leichter in Nadeln. — Wird als Arzneimittel vorgeschlagen.

Essigsaures Chinin kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser; verliert in der Wärme einen Theil Säure.

Gallussaures Chinin ist ein in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver, oder bildet durchsichtige Körner.

Die *Prüfung* auf die Reinheit des Chinins und der Chininsalze ergiebt sich aus den Eigenschaften. Sie müssen schön weifs seyn, sehr bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Luftzutritt vollständig verbrennen. Die Kohle mufs zwar langsam, aber bei anhaltendem Glühen vollständig verschwinden. Man hat das schwefelsaure Chinin bis jetzt mit Gyps, Kreide, Magnesia, Boraxsäure, Zucker, Mannastoff, Talgsäure und Cinchonin verfälscht angetroffen. Die vier ersten geben sich beim Erhitzen zu erkennen, sie bleiben beim Verbrennen zurück, oder die drei ersten durch Behandeln mit Weingeist. Enthalten sie Boraxsäure, so wird der nach dem Verbrennen bleibende Rückstand, in Alkohol gelöst, diesem, angezündet, eine grüne Flamme ertheilen. Zucker und Mannastoff werden mit *kaltem* Wasser ausgezogen, und die Talgsäure giebt sich zu erkennen, wenn das verdächtige Chininsalz mit säurehaltendem Wasser behandelt wird, wo sie zurückbleibt. Stärkmehlgehalt würde sich durch die blaue Farbe mit Iodtinktur zu erkennen geben. Cinchoninhaltiges Chinin giebt sich zum Theil durch das Ansehen zu erkennen; es ist nicht so locker; die Kristalle des Cinchonins sind meistens dicker und härter. Durch Behandeln mit *schwachem* Weingeist entzieht man das Chinin, und Cinchonin bleibt gröfstentheils ungelöst. Auch durch Zerlegen der Salze, wenn

es schwefelsaures Cinchonin wäre, mit einem Alkali und Behandeln des Niederschlags mit Aether scheidet man Cinchonin, welches unlöslich in Aether ist, von Chinin ab. Concentrirte Schwefelsäure darf keine Chininverbindung in der Kälte röthen, sonst enthielte sie Salicin. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 6. S. 78, Bd. 11. S. 36, Bd. 13. S. 71, Bd. 16. S. 60, Bd. 17. S. 72 u. 143, und vorzüglich *Schweinsberg*, Anleitung zur Prüfung des schwefelsauren Chinins, ebendas. Bd. 22. S. 137 ff.)

Cinchonin (Cinchonium).

Pelletier und *Caventou* erkannten 1820 den schon 1811 von *Gomes* ziemlich rein dargestellten, eigenthümlichen, kristallisirbaren Stoff der braunen China für ein organisches Alkali, und lehrten dessen Darstellung. — Das Cinchonin findet sich vorwaltend in der grauen und braunen China; ferner, nebst mehr Chinin, in der rothen und gelben China, und in geringer Menge in der Königschina.

§. 221. Das Cinchonin wird ganz auf gleiche Weise wie Chinin erhalten. Man wählt am zweckmäfsigsten kräftige *graue* China (*China Huanuco*), auch die *rostfarbige* China (*China rubiginosa*) ist sehr reichhaltig an Cinchonin. Da Cinchonin schwerer löslich ist als Chinin, so mufs man die ziemlich feingepulverte Rinde mit säurehaltendem Wasser wiederholt kochend erschöpfen. Den concentrirten Auszug versetzt man übrigens wieder mit überschüssigem kohlensauren Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, oder versetzt ihn mit überschüssiger Kalkmilch und behandelt den durch Pressen und Waschen gereinigten Niederschlag mit starkem (90procentigem) Alkohol kochend, so lange dieser etwas aufnimmt, filtrirt heifs, wo beim Erkalten ein Theil Cinchonin herauskristallisirt, zieht etwa $^2/_3$ Weingeist ab und läfst erkalten, wo wieder ein Theil Cinchonin herauskristallisirt; versetzt den Rest der Flüssigkeit mit etwas Wasser, und destillirt wieder den gröfsten Theil Weingeist ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Chinin und sogenanntes Chinoidin. Sämmtliches herauskristallisirte Cinchonin löst man kochend in *starkem* (90procentigem) Alkohol, entfärbt die Lösung nöthigen Falls mit gereinigter Thierkohle, und filtrirt heifs. Beim Erkalten kristallisirt reines Cinchonin heraus, und durch Verdampfen erhält man den Rest. Die gefärbte Mutterlauge, so wie die Abwaschflüssigkeiten sättige man mit Schwefelsäure, entfärbe sie mit Thierkohle und concentrire die Lösung, wo beim Erkalten etwas schwefelsaures Chinin anschiefst; zerlege das Flüssige mit einem Alkali, nehme den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol auf und lasse erkalten, wo man noch etwas Cinchonin erhält. Aus der Mutterlauge erhält man wieder Chinoidin. Auch kann man das Chinin mittelst Aether von Cinchonin trennen. Dieser löst ersteres auf und läfst letzteres ungelöst. — Nach *Stratingh* soll die China, anstatt mit reiner Schwefelsäure und Wasser, mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und Wasser in dem oben angeführten Verhältnifs (nämlich zu 1 Theil China 5 Theile Wasser mit $^1/_{100}$ Schwefelsäure und $^2/_{300}$ Salzsäure vermischt) ausgekocht und mit Kalk gefällt werden; dadurch wird der mit Alkohol zu behandelnde Niederschlag vermindert, weil der salzsaure Kalk in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —

Oder man behandelt graue China 3mal mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zugesetzt wurde, wie eben angegeben, in steinernen oder gläsernen Gefäfsen (wobei die Flüssigkeit nur einige Stunden fast bis zum Siedpunkt erhitzt wird), und verfährt mit Kalkhydrat u. s. w. wie angegeben wurde, oder setzt den Auszügen $\frac{1}{20}$ der angewendeten China schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) zu, und versetzt sie, so lange ein Niederschlag entsteht, mit verdünntem wässerigen Aetzkali. Der Niederschlag wird wie oben angegeben behandelt, und überhaupt mit der Flüssigkeit u. s. w. auf ähnliche Art verfahren. Auch *Hermann* behandelt die China mit Salzsäure und Wasser auf die angeführte Art und verdampft die saure Flüssigkeit bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091. *Wittstock* versetzt die Colatur vor dem Verdampfen mit etwas Kali (auf 6 Theile angewendeter Salzsäure 2 Theile), um die Säure zum Theil abzustumpfen, und verdampft bis auf 2 Theile Flüssigkeit von 1 Theil angewendeter China; dann wird filtrirt, wo viel unlöslich gewordenes Chinaroth u. s. w. zurückbleibt, und wie oben angegeben mit Kalk, Alkohol u. s. w. verfahren. (Aehnlich verfahren sie auch beim Ausziehen des Chinins.) Zur Reinigung des Cinchonins (und Chinins) versetzt *Hermann* den sauren bis auf 1,1091 verdampften Auszug mit Zinnsolution, bis er eine helle weingelbe Farbe angenommen hat, dann wird so lange Schwefelkalilösung zugesetzt, bis alles Zinn ausgeschieden ist. Der Auszug ist nach einigen Tagen fast wasserhell (hiebei ist aber ein Ueberschufs von Schwefelleberlösung zu vermeiden, weil sonst ein Theil oder alles Chinaalkali mit gefällt werden kann). Aus dem Filtrat schlägt *derselbe* das Cinchonin (und Chinin) mit Aetzkali nieder, und behandelt den wohlgewaschenen Niederschlag mit Alkohol u. s. w. — Ferner, man verfahre mit China, Schwefelsäure und Wasser wie angegeben; löse in dem klaren Auszug $\frac{1}{12}$ der angewendeten China Alaun, versetze denselben mit $\frac{1}{4}$ so viel als China genommen wurde, einfach kohlensaurem Kali in seinem 5fachen Gewichte Wasser gelöst, oder setze überhaupt so lange Kalilösung zu, als ein Niederschlag entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird weiter wie oben behandelt. Wird von *Stratingh* als sehr vortheilhaft geschildert; die Behandlung mit Salzsäure u. s. w. möchte aber doch zweckmäfsiger seyn, und die vortheilhafteste ist doch wohl die zuerst angegebene Methode. — Auch aus ausgekochter China läfst sich noch Cinchonin erhalten, wenn dieselbe, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, mit warmem Wasser, dem $\frac{1}{200}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt wurde, in der Realschen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure vermischtem Wasser digerirt wird. Den Auszug behandelt man auf die angegebene Art.

Erklärung: Wie bei Chinin. Das Cinchonin ist aber etwas schwieriger ausziehbar, daher mehr Hitze angewendet werden mufs. Auch ist es in kaltem Weingeist schwieriger löslich, deshalb kocht man es mit starkem, und da es leicht kristallisirt, so erhält man es leichter rein und frei von Chinin.

§. 222. Die *Eigenschaften* des Cinchonins sind: Es kristallisirt in anschnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen, oder feinen weifsen Nadeln, von stark lichtbrechender Kraft; ist geruchlos, fast geschmacklos, erst später entwickelt sich ein schwacher bitterer Chinageschmack (Unterschied von Chinin); luftbeständig, schmilzt etwas schwieriger als Chinin, verliert in der Wärme kein Wasser, und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig in weifsen Nebeln, die sich an kalte Orte in sehr lockern Flocken, oder in glänzenden Nadeln, der Benzoesäure ähnlich, anlegen, unter aromatischem Geruch (Unterschied von Chinin). Leicht wird

es aber hiebei und in stärkerer Hitze zum Theil unter ähnlichen Erscheinungen und Produkten wie Chinin zerlegt. An der Luft erhitzt verbrennt es auch mit heller Flamme, und die rückbleibende Kohle verglimmt langsam beim Glühen, ohne Rückstand zu lassen. — Es ist in kaltem Wasser kaum, und nur in 2500 Theilen kochendem löslich. Die kalte wässerige Lösung wird nur von Gallustinktur etwas getrübt, die übrigen bei wässeriger Chininlösung angeführten Reagentien wirken nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht lösend oder verändernd in der Kälte darauf, in der Hitze färbt es letztere braunroth, dann schwarz. Auch in kaltem, etwas wasserhaltendem Weingeist ist es schwer löslich, leichter in heifsem, noch leichter in absolutem Weingeist. Die Lösung schmeckt bitter nach China, und reagirt alkalisch; aus der heifsen concentrirten Lösung kristallisirt beim Erkalten ein grofser Theil mit Leichtigkeit heraus (Unterschied von Chinin). Das mit färbenden Theilen und Chinin vermengte Cinchonin ist auch in wässerigem Weingeist leicht löslich. In reinem Aether ist es unlöslich (Unterschied von Chinin).

§. 223. Säuren neutralisirt das Cinchonin auch vollständig, und bildet mit ihnen die *Cinchoninsalze*. Diese sind ebenfalls meistens kristallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist als die analogen Chininsalze; unlöslich in Aether; schmecken sehr bitter, wie China. Iodtinktur bewirkt in der wässerigen Lösung braune Trübung, Quecksilber- und Silber-Solution fällen sie nicht, Goldauflösung und Platinauflösung fällen sie gelb, die violette Lösung vom mineralischen Chamäleon färbt sie grün, *Duflos*; anorganische Alkalien und Gallustinktur fällen sie reichlich weifs. — Daher darf kein Cinchoninsalz mit diesen Substanzen gegeben werden.

Salzsaures Cinchonin, basisches. Formel: $2\dot{C}i, Cl_2 H_2$. Kristallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, seidenglänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Säulen mit 3—4 Flächen zugeschärft, oder in ästig auseinanderlaufenden weifsen, glänzenden Nadeln. Ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sublimatlösung fällt die wässerige Lösung stark in weifsen käsigen Flocken, als ein Doppelsalz. Platinchlorid giebt mit salzsaurem Cinchonin ein gelbes kristallinisches Doppelsalz, welches nach *Duflos* 27,3 p. c. Platin enthält.

Iodwasserstoffsaures Cinchonin, basisches. Formel: $2\dot{C}i, I_2 H_2, 2aq$ (*Regnault*). Durchsichtige, perlmutterglänzende Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich und daraus kristallisirbar.

Chlorsaures Cinchonin kristallisirt in schönen glänzendweifsen, voluminösen, büschelförmig-vereinten Nadeln. Verhält sich sonst dem chlorsauren Chinin ähnlich.

Iodsaures Cinchonin. Formel: $2\dot{C}i, I_2 O_5, H_2 O$. Bildet sehr feine, büschelförmig-vereinigte, weifse, asbestglänzende Prismen. Verhält sich sonst wie iodsaures Chinin.

Schwefelsaures Cinchonin, basisches. Formel: $2\dot{\overset{+}{C}}i, SO_3, 3aq$ (*Regnault*). Dessen Bereitung kommt zum Theil bei der Darstellung des Cinchonins vor. Man versetzt nämlich sämmtliches, durch Alkohol erhaltene unreine Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure, wie dort angegeben wurde, und vermeidet vorzüglich einen Ueberschufs derselben; kristallisirt und reinigt es wie dort erwähnt. Oder man löst reines Cinchonin unmittelbar in verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Neutralität auf, und kristallisirt das Salz durch Verdampfen. — Dasselbe kristallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, kurzen, rhomboidischen Säulen, öfter auch in unregelmäfsigen, weifsen, glänzenden Blättern; ist luftbeständig, schmeckt bitter, wie graue oder braune China, jedoch stärker. Schmilzt etwas über der Kochhitze des Wassers, und wird in höherer Temperatur zerstört. Verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Ist ziemlich löslich in Wasser, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 54 Theile; leicht löslich in Weingeist, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur $6\frac{1}{2}$ Theile von 0,85 spec. Gewicht und $11\frac{1}{6}$ Theile absoluten. Unlöslich in Aether. — Mit mehr Schwefelsäure entsteht *einfach saures Salz.* Dieses kristallisirt in farblosdurchsichtigen, rhomboidischen Octaedern, und besteht aus 1 At. Cinchonin, 1 At. Schwefelsäure und 4 At. Kristallisationswasser. An trockener Luft verwittert es; ist sehr leichtlöslich, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur die Hälfte Wasser und kaum sein gleiches Gewicht Alkohol zur Lösung. Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört auch leicht das Cinchonin in der Wärme, indem sie es braunroth färbt, dann verkohlt; daher bei Bereitung dieses Salzes und des Cinchonins ebenfalls nie viel Schwefelsäure vorherrschen darf, weil diese beim Abdampfen leicht eine braunrothe Färbung bewirkt.

Salpetersaures Cinchonin ist nach der Formel $2\dot{\overset{+}{C}}i, N_2O_5, 3aq$ (*Regnault*) zusammengesetzt.

Phosphorsaures Cinchonin kristallisirt schwierig; bildet beim Verdampfen nur eine undurchsichtige Masse, welche in Berührung mit kaltem Wasser nach einigen Tagen eine kristallinische Textur annimmt. Ist leicht in Wasser löslich.

Kleesaures Cinchonin verhält sich wie kleesaures Chinin.

Weinsteinsaures Cinchonin eben so.

Chinasaures Cinchonin, wird wie chinasaures Chinin erhalten. Es kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die strahlenförmige Häufchen bilden, das etwas unreine kristallisirt schwierig in undeutlichen Körnern; schmeckt bitter und zugleich herb chinaartig; ist sehr leichtlöslich in Wasser, etwas weniger löslich in Weingeist. — Wird von *Henry* und *Plisson* als Arzneimittel vorgeschlagen.

Essigsaures Cinchonin reagirt gelöst immer sauer, und bildet beim gelinden Verdunsten, wobei es neutral wird, nur eine kristallinisch körnige und blätterig glänzende Masse. Wird durch Wasser partiell in saures und basisches Salz zerlegt.

Gallussaures Cinchonin ist dem gallussauren Chinin sehr ähnlich.

Die *Reinheit* des Cinchonins und seiner Salze erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Dasselbe mufs, so wie die angeführten Salze, leicht schmelzen, und sich beim Erhitzen an der Luft flammend entzünden, und, ohne einen Rückstand zu lassen, vollständig verbrennen. Die weitere Prüfung geschieht wie bei Chinin.

Jetzt wird vorzüglich auch das schwefelsaure Cinchonin als Arzneimittel angewendet, entweder in Pulverform, oder gelöst in Mixturen. Man vermeide, die oben angeführten Substanzen, welche es zerlegen, beizumischen. Ein empfindliches Reagens auf Chinin- und Cinchonin-Salze ist *Gallustinktur*, welche sie aus ihrer Lösung als einen graulichweifsen Niederschlag fällt (*gerbestoffhaltiges Chinin* und *Cinchonin*). Daher Gallus-

tinktur als ein Prüfungsmittel für die Güte der Chinarinden anzuwenden ist. Die wässerigen Auszüge müssen dadurch reichlich gefällt werden. *Gallussäure* fällt die Chinin- und Cinchonin-Salze nicht.

Chinoidin.

So nennt *Sertürner* ein von ihm 1828 in der rothen und gelben (Königs?-) China entdecktes drittes (?) Alkali. Auch andere Chemiker glaubten schon früher in den braunen Mutterlaugen, woraus durch Kristallisation weder Chinin noch Cinchonin mehr erhalten werden kann, ein eigenthümliches Alkali zu erkennen. So beschrieb schon 1823 *Thiel* ein solches im Magazin für Pharmacie Bd. 2. S. 83, welches er aus brauner China erhielt als eine gelbe harzähnliche, sehr bittere, alkalische Substanz, welche mit Säuren *unkristallisirbare gefärbte* Salze liefert, die durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnten. Auch *Bucholz, Sohn,* bemerkte alkalische Eigenschaften an der braunen harzähnlichen Substanz aus brauner China (*Trommsdorffs* n. Journ. der Pharmac. Bd. 6. St. 2. S. 94 ff.). *Pelletier* und *Caventou* beobachteten auch abweichende Eigenschaften an dem aus rother China erhaltenen Chinin; und *Gruner* will in China flava und China nova (?, wahrscheinlich auch eine Art Ch. flava!) 2 neue Alkalien gefunden haben, welche sich nach seinen Angaben durch beträchtliche Sättigungscapacität auszeichnen (*Brandes* Archiv Bd. 12. S. 156). Diese Angaben vermehrten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von mehr als 2 Alkalien in den Chinaarten. Indessen gelang es *Geiger* bereits 1824 das *Thiel'sche* Alkali durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bleizucker im Ueberschufs, Digeriren, Filtriren, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, wieder Digeriren und Filtriren und Digeriren des Filtrats mit Thierkohle, oder geradezu Versetzen der schwefelsauren Lösung mit überschüssigem Bleizucker, Digeriren, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit Thierkohle, welche neben Farbstoff auch alles Blei fällte, dann Fällen des Filtrats mit Aetzammoniak, Kali oder Natron, und Behandeln des Niederschlags mit Aether; ferner Behandeln des bleihaltigen Niederschlags mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstandes mit Aether, in Chinin, Cinchonin und zweierlei Harze, ein gelbes, in Aether lösliches, und ein braunes, in Aether unlösliches zu zerlegen. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 44.) In neuerer Zeit haben auch *Henry* und *Delondre,* so wie *Guibourt,* das *Sertürner'sche* Chinoidin in Cinchonin, Chinin und ein gelbes Harz zerlegt (Journ. de pharmac., Mars 1830. p. 144. und Journ. de chim. medicale, Juin 1830. p. 353). — Obgleich nun diese Versuche die Wahrscheinlichkeit des Daseyns von einem dritten Alkali in den Chinarinden sehr vermindern, so ist dessen Existenz damit doch nicht ganz widerlegt, da die Versuche nicht quantitativ angestellt wurden und das dritte Alkali vielleicht der Beobachtung entging oder sich mit den beiden andern verband. Wenigstens ist die starke Sättigungscapacität des aus den Mutterlaugen erhaltenen gefärbten sogenannten Chinoidins (s. u.) bemerkenswerth, und erst weitere Versuche müssen über dessen Existenz oder Nichtexistenz entscheiden. — Da das sogenannte Chinoidin auch als Arzneimittel gebraucht wird, so theilen wir hier dessen Bereitungsart mit. *Sertürner* giebt dazu folgende Vorschrift: 20 Pfund gepulverte gelbe (Königs?-) China rühre man mit Wasser zu dünnem Brei an, setze so viel Aetzkalilauge zu, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, koche ¼ Stunde, presse nach dem Erkalten und wasche das Pulver mit kaltem Wasser; wiederhole diese Operation nochmals, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, koche die so behandelte Rinde mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, dafs die Flüssigkeit sauer reagirt, kolire und presse schnell aus, und wiederhole diese Operation 2mal. Sämmtliche vereinigte Auszüge erwärme man und versetze sie so lange mit Kreide, als Brausen erfolgt, gebe noch etwa $\frac{1}{50}$ der verwendeten Kreide mehr hinzu, versetze sie mit aus Eisenvitriol

mittelst Aetzkali frischgefälltem Eisenoxidul, etwa ½ Unze in Breiform auf 1 Pfund China, lasse ablagern und filtrire; versetze das Filtrat mit geschlagenem Eiweifs aus 30—40 Eiern, erhitze zum Sieden und filtrire nach dem Erkalten. Ist die Flüssigkeit nicht klar, so mufs sie nochmals mit etwas Eiweifs aufgekocht werden. Dann fällt man die helle Flüssigkeit mit Aetzkali, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser wohl aus, löst ihn noch feucht in mit 5 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so dafs diese nur wenig vorherrscht, filtrirt vom Gyps ab, neutralisirt mit Kreide, nach einigen Tagen kristallisirt schwefelsaures Chinin heraus, giefst hierauf die Mutterlauge ab, wäscht das Chininsalz einigemal mit wenig destillirtem Wasser, welches nur das leichtlösliche schwefelsaure Chinoidin (?) aufnimmt, fällt die Lösung mit Aetzkali, trocknet den Niederschlag an der Luft (nicht in der Wärme), löst ihn in Alkohol auf, um färbende Theile u. s. w. zu entfernen, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, versetzt sie mit einigen Pfunden destillirtem Wasser, zieht den Weingeist vollständig ab, filtrirt nach einiger Zeit kalt, verdünnt mit viel Wasser und fällt wieder mit Aetzkali. — Bei Bereitung des Chinins und Cinchonins, so wie deren Salze, besonders bei Bereitung des schwefelsauren Chinins, erhält man zuletzt immer mehr oder weniger gefärbte, unkristallisirbare Mutterlauge. Diese wird entweder blos verdampft und als sogenanntes Chinoidin in den Handel gebracht; besser und allein zulässig ist es aber, das Chinoidin daraus mittelst Alkalien zu fällen, und den Niederschlag so viel als möglich zu reinigen. — *Koch* verdünnt die Mutterlauge, woraus schwefelsaures Chinin herauskristallisirt ist, mit Wasser, bis keine Trübung mehr entsteht (es fällt viel dunkelbraune harzige Masse heraus), schlägt das Chinoidin mit einem Alkali nieder, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in der geringsten Menge Weingeist, wo unreines Cinchonin zurückbleibt, filtrirt, zieht den Weingeist vom klaren Filtrat ab und trocknet die rückständige Masse im Wasserbad, bis sie keine Feuchtigkeit mehr verliert, und beim Erkalten leicht zerreiblich ist. — Die *Eigenschaften* der so erhaltenen Substanz sind: Es ist eine braune harzglänzende, in dünnen Lamellen durchscheinende, dem Colophonium ähnliche, trockene, spröde Masse, die ein schmutzig gelbbraunes Pulver giebt; nach *Sertürner* ist sie gelblich durchscheinend. Beim Fällen erscheint sie in weifsen Flocken, die gerne zusammenkleben; geruchlos, schmeckt sehr bitter, wie Chinin; leicht schmelzbar in der Hitze, nicht flüchtig; verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Rückstand zu lassen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heifsem schmilzt es zu balsamartigen Tropfen, löst sich etwas mehr, die Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch und zeigt überhaupt ganz gleiche Reactionen wie die wässerige Lösung des Chinins. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, Aether trübt die alkoholische Lösung weifslich und scheidet schwarzbraune Flocken aus. In Aether ist es nur theilweise löslich, die Lösung ist gelblich (vergl. die Reinigung des *Thiel'schen* Produkts). — Säuren neutralisirt es vollständig und bildet damit *unkristallisirbare* braune, klebende, extractartige, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist leichtlösliche Verbindungen. Nach *Koch* sättigen 128 Theile scharf getrocknetes Chinoidin 20 Theile concentrirte Schwefelsäure, und von durch Ausziehen mit Aether erhaltenem erforderten 20 Theile Schwefelsäure nur 120 Theile. Die Sättigungscapacität des Chinoidins überträfe demnach die des Cinchonins. Auch *Sertürner* behauptet, dafs sein Chinoidin eine weit gröfsere Sättigungscapacität besitze als Chinin und Cinchonin (?). Doch müssen dieses erst genauere Versuche entscheiden. — In jedem Fall ist das auf diese Art (und wohl auch das nach *Sertürner*) bereitete Präparat kein reines Produkt, und enthält immer noch Chinin, Cinchonin und Harz, oder besteht ganz daraus? worüber nur fortgesetzte Versuche entscheiden können. — Die *Prüfung* dieser Substanz ist darum auch schwierig. Das ziemlich hellbraune glänzende Ansehen, der starke und rein bittere Geschmack, die Luftbeständigkeit, vollkommenes Verbrennen ohne Rückstand beim Erhitzen, die Unlöslichkeit in kaltem Wasser, leichte und vollständige Lös-

lichkeit in Weingeist und wässerigen Säuren, und die beträchtliche Sättigungscapacität zeugen für dessen Güte! Schwarzbraunes, klebriges Chinoidin, das theilweise in Wasser löslich ist, einen fremdartigen Geschmack besitzt und beim Verbrennen Asche hinterläfst, ist zu verwerfen. — Man wendet das Chinoidin jetzo ziemlich häufig, so wie Chinin, an und wiederholte ärztliche Beobachtungen bestätigten dessen Wirksamkeit als Fiebervertreibendes Mittel. Es soll dem schwefelsauren Chinin nicht nachstehen. Ja *Sertürner* behauptet, das nach seiner Methode dargestellte wirke noch 20mal kräftiger als Chinin!? Er nennt es einen wahren Fiebertödter (*dessen* Zeitschrift über die neuesten Entdeckungen in der Physik, Chemie, Heilkunde u. s. w. Bd. 3. Hft. 2. S. 269). Indessen sind Versuche mit einem so zusammengesetzten unsichern Mittel, bevor die Chemie über dessen Eigenthümlichkeit entschieden hat, nur mit Einschränkung zu gestatten.

Aricin, Cusco-Cinchonin.

Von *Pelletier* und *Coriol* 1828 in der *Cusco-China, Aricarinde* (Magaz. für Pharmac. Bd. 29. S. 261. u. Bd. 30. S. 177) gefunden. — Wird ganz auf gleiche Weise wie Cinchonin aus dieser Rinde erhalten. — Die *Eigenschaften* des Aricins sind denen des Cinchonins zum Theil sehr ähnlich. Es kristallisirt wie dieses in weifsen durchscheinenden glänzenden Nadeln, ist anfangs geschmacklos, später entwickelt sich aber ein bitterer und zugleich erwärmend herber Geschmack; luftbeständig, leicht schmelzbar, nicht flüchtig; wird durch Hitze zerstört (Unterschied von Cinchonin). — *Pelletier* nimmt an, gestützt auf seine Analyse des Aricins (S. 562), dafs Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in allen 3 China-Alkalien gleich sey und sie nur durch den Sauerstoffgehalt unterschieden seyen. In Cinchonin ist 1 At., in Chinin 2 und in Aricin 3 At. Sauerstoff. Also wären alle 3 nur verschiedene Oxide eines und desselben stickstoffhaltigen Radikals!? (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. 6. S. 23.) — In Wasser ist Aricin unlöslich, aber leichter löslich in Weingeist als Cinchonin, und auch in Aether löslich (Unterschied von Cinchonin). *Concentrirte Salpetersäure färbt Aricin dunkelgrün* (reines Chinin und Cinchonin verbinden sich damit ohne Färbung), auch wenig verdünnte Salpetersäure färbt es noch grün, sehr verdünnte Salpetersäure löst es ohne Färbung auf. (Der wässerige Auszug der Aricarinde wird von Salpetersäure *schwärzlich* gefärbt.) — Die *Aricinsalze* schmecken sehr bitter, sind in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist, aber unlöslich in Aether. *Neutrales* (vielmehr *basisches*) *schwefelsaures Aricin* bildet beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung und Austrocknen eine hornartig durchscheinende Masse, ohne Kristalle; *die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weifslichen zitternden Gallerte.* In kochendem Weingeist gelöst kristallisirt es aber beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich. Das *saure (einfach-) schwefelsaure Aricin* kristallisirt aber in glänzenden Nadeln. — Ueber die Wirkung des Aricins ist nichts bekannt. Wahrscheinlich wirkt es auch fieberwidrig! — Das kristallisirte schwefelsaure Aricin kann mit schwefelsaurem Chinin verwechselt werden. Die eigenthümliche Reaction der Salpetersäure auf ersteres lassen beide leicht unterscheiden.

Pitoyin.

Nach *Peretti* in der *China Pitoya* enthalten. Das wässerige Extract der Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher gerbsaures Pitoyin löst. Aus dem Rückstand zieht Wasser reines Pitoyin aus. Für sich schmeckt es nicht bitter, sondern nur in Verbindung mit Säuren. Es schmilzt etwas über 100° und läfst sich zum Theil unverändert in feinen Nadeln sublimirt erhalten. Das

schwefelsaure Salz kristallisirt in fächerförmig-gruppirten Prismen, welche 4 p. c. Säure und 96 p. c. Basis enthalten. Das essigsaure Salz kristallisirt nicht.

In der *Carthagena-China* fand *Gruner* eine Pflanzenbasis, die in feinen Nadeln kristallisirbar und geschmacklos ist. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Mit Schwefelsäure giebt sie ein in vierseitigen Nadeln kristallisirendes Salz von bitterm Geschmack nach Aloe. 100 Th. dieser Basis neutralisiren 14,69 Schwefelsäure. Nach Andern besitzt diese Basis die chemischen, aber nicht die medicinischen Eigenschaften des Chinins.

Eine andere Pflanzenbasis fand *Gruner* in der *China nova*, von welcher 100 Theile 12,3 Schwefelsäure zu ihrer Sättigung bedürfen.

Nach *Mill* enthält die von *Mutis* mit *China blanca* benannte Rinde, die von *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* stammt, eine von ihm mit *Blanchinin* bezeichnete organische Basis.

d) *In den Papaveraceen vorkommende Basen.*

Morphin (Morphium).

Die Entdeckung des Morphins s. o. S. 559. Dasselbe kannte man im unreinen Zustande als *Magisterium Opii* bereits im 17ten Jahrhundert. — Es findet sich im Opium und dem Milchsaft des bei uns wachsenden Mohns (Papaver somniferum, orientale, wahrscheinlich auch in andern Papaverarten).

§. 224. Man erhält das Morphin auf sehr verschiedene Weise aus dem Opium. Die einfachste Art ist, das Opium zunächst mit reinem *kalten Wasser* zu behandeln. Nach *Merck* wird in kleine Stücke geschnittenes Opium wiederholt (4mal) mit kaltem Wasser ausgezogen, bis es erschöpft ist. Sämmtliche Auszüge verdampft man in gelinder Wärme bis zur starken Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit noch warm mit einem bedeutenden Ueberschufs von gepulvertem kohlensauren Natron, so lange noch Ammoniakentwickelung erfolgt, und läfst erkalten; sammelt nach 24 Stunden den Niederschlag, wäscht ihn so lange mit *kaltem* Wasser, als dieses stark gefärbt wird; trocknet ihn und behandelt den trockenen zerriebenen Niederschlag *kalt* mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., trocknet ihn wieder und behandelt ihn jetzt kalt mit *sehr verdünnter* Essigsäure, so lange diese etwas aufnimmt, mit der Vorsicht jedoch, immer nur *wenig* neue Säure zuzusetzen und jedesmal abzuwarten, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, ehe man wieder zusetzt, so dafs sie auch zuletzt nur sehr schwach sauer reagirt, filtrirt dann durch ein Kohlenfilter und schlägt aus dem wasserhellen Filtrat das Morphin mit Ammoniak nieder (wobei ein Ueberschufs zu vermeiden ist), löst den gewaschenen Niederschlag in heifsem Weingeist auf und läfst erkalten, wo Morphin herauskristallisirt; durch Verdampfen der geistigen Lösung erhält man den Rest. — Nach *Mohr* wird das rohe, zerschnittene Opium mit der dreifachen Menge Wasser macerirt und jedesmal scharf ausgepreſst; drei bis

vier Auszüge sind genügend. Man gießt diese in einen Kalkbrei, der an Kalk ungefähr ein $^1/_4 - ^1/_6$ des Opiums enthält, und kocht die Mischung während einigen Minuten. Wird der Kalkbrei in die Auszüge gegossen, so setzt sich an den Wänden eine zusammenbackende Masse an, welche sich schwierig löst. Das Morphin wird nämlich von dem Kalke zuerst gefällt, ehe es sich im Ueberschuſs löst. Die Farbstoffe werden zum gröſsten Theil, das Narcotin vollständig durch den Kalk gefällt. Man gießt die dunkel weingelb gefärbte Flüssigkeit durch Leinen, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser und preſst ihn aus. Die Flüssigkeit wird eingedampft, bis sie nicht mehr als das doppelte Gewicht des angewandten Opiums beträgt, durch Papier filtrirt, zum Kochen erhitzt und derselben für jedes Pfund Opium eine Unze Salmiakpulver zugesetzt. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so entsteht sogleich eine Fällung, ist sie weniger concentrirt, so kristallisirt das Morphin gewöhnlich erst nach einiger Zeit, beim ersten Schütteln oder Umrühren aber dann fast auf einmal, und füllt die Hälfte der Flüssigkeit als feine Kristallnadeln. Durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Kalkmilch und nochmaliges Niederschlagen mit Ammoniak wird es rein erhalten. — Im Kleinen, und um das Opium auf Morphingehalt zu prüfen, kann man nach *Merck* etwa $^1/_2$ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man 2 Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne verdunsten, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas decantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von $^1/_2$ Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit $^1/_2$ Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuſs versetzen und hiebei die Wände des Gefäſses mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Von gutem Opium muſs man auf diese Art 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten. — *Duflos* zieht Opium mit kaltem Wasser vollständig aus, versetzt den Auszug mit $^1/_8$ gepulvertem doppelt kohlensauren Kali, filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Kochen, so lange noch Kohlensäure entweicht, und läſst langsam erkalten, wo nach 24 Stunden das Morphin herauskristallisirt ist, das man in sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst. Der Lösung setzt man so viel Weingeist (etwa das Doppelte) zu, daſs das Ganze $^3/_4$ des angewendeten Opiums beträgt, versetzt es mit so viel Ammoniak, daſs dieses ein wenig vorherrscht; nach 24 Stunden ist Morphin herauskristallisirt, das man wieder in Schwefelsäure auflöst und wie vorher verfährt. Die geistigen Flüssigkeiten enthalten Narcotin u. s. w., aber nur sehr wenig Morphin. — *Robiquet* digerirt das wässerige Opiumextract mit Magnesia oder fällt mit Ammoniak. *Hottot* zieht Opium zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser aus, verdampft die vereinigten Auszüge bis zu einem spec. Gewicht von 1,104, versetzt die halb erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit Aetzammoniak, bis sie neutral ist oder nur *kaum* alkalisch reagirt, wozu auf 2 Pfund Opium etwa 2 Drachmen erfordert werden, filtrirt und setzt zu dem Filtrat Ammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht. — *Anichini's* Methode ist fast dieselbe. — *Girardin* behandelt das unreine Morphin mit verdünnter Schwefelsäure, zerlegt das Filtrat mit Ammoniak und zieht aus dem Niederschlag das Narcotin mit Aether aus. Bei allen diesen Methoden muſs ein Ueberschuſs an Ammoniak vermieden

werden, sonst löst sich ein Theil Morphin wieder auf. Zu der von *Hottot* vorgeschriebenen Menge Opium bedarf man ungefähr 17 Drachmen. — Auch kann man Opium anstatt mit Wasser mit *verdünnten Säuren* ausziehen, mit Ammoniak fällen, und das unreine Morphin wie angeführt reinigen. Man zieht es entweder mit verdünnter Essigsäure aus, verdampft die essigsaure Auflösung zu wiederholten Malen vorsichtig zur Trockne und löst sie wieder in Wasser, bis die Flüssigkeit sehr wenig sauer mehr reagirt (hierdurch wird Narcotin und Extractivstoff abgeschieden), schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und verfährt wie vorher; oder man löst das mit Wasser und Weingeist gewaschene Morphin in absolutem Alkohol (auch 90- bis 96procentiger ist hinreichend stark), kocht und filtrirt heifs; das Filtrat überläfst man der freiwilligen Verdunstung. Das niedergefallene und herauskristallisirte Morphin wird durch wiederholtes Lösen in starkem Alkohol und Kristallisiren gereinigt. *Winckler* behandelt das unreine Morphin mit dem 8fachen Gewicht Schwefeläther weingeist kalt, um Narcotin und färbende Theile zu entfernen, wäscht das Ungelöste mit wenig kaltem Weingeist, löst es in 36 Theilen kochendem von 0,823 spec. Gew., filtrirt und läfst erkalten. — *Wittstock* zieht Opium wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, setzt zu dem Auszug Zinnsolution, um färbende Theile zu entfernen, schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und reinigt es durch Wiederauflösen in Salzsäure und Kristallisiren, von Narcotin u. s. w. durch Auspressen, Lösen des kristallisirten Salzes in Wasser, Zerlegen mit Ammoniak, Lösen in Weingeist und Kristallisiren (*Schubart's* Lehrbuch der theoretischen Chemie, 3te Auflage). *Henry* und *Plisson* verfahren anfangs wie *Wittstock*. Sie zerlegen dann die unreine saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak oder Aetznatron, versetzen die Mutterlauge und Abwaschwasser wieder mit wenig Salzsäure, verdampfen, fällen wie vorher mit Ammoniak oder Natron, und behandeln sämmtlichen mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salzsäure, so lange diese neutralisirt wird; verdampfen, lassen kristallisiren, reinigen es mit Thierkohle und verfahren weiter wie *Wittstock*. — Auch zieht man das Opium mit *salzhaltigem Wasser* aus. Nach *Robinet* macerirt man Opium zu wiederholten Malen mit der sechsfachen Menge einer Kochsalzlösung von 1,1155 spec. Gew., bis es erschöpft ist. Der Auszug wird verdampft, wo sich das unreine Morphinsalz als eine braune harzige Masse auf der Oberfläche ausscheidet, welche man in Alkohol löst und kristallisiren läfst; was nach *Merck* etwas schwierig geschieht und nur durch Behandeln der extractartigen Masse mit wenig Alkohol, Waschen der jetzt in eine kristallinische Substanz verwandelten und durch wiederholtes Lösen derselben in Wasser und Kristallisiren erreicht wird. Diese Kristalle sind salzsaures Morphin (*Robinet's* vermeintliches *codesaures Morphin*); gleichzeitig bildet sich meconsaures Natron, was nach *Robinet* zuletzt aus dem geistigen Auszug erhalten wird, nach *Merck* aber gröfstentheils in dem ungelösten Opium-Rückstand enthalten ist. Das salzsaure Morphin wird nun mit Alkalien zerlegt und durch Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt. — Die neueste preufs. Pharmacopöe läfst nach *Wittstock's* späterem Verfahren den salzsäurehaltigen Auszug mit Kochsalz versetzen, die klare Flüssigkeit mit Ammoniak fällen, und den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Kristallisiren, Binden an Salzsäure, Kristallisiren des Salzes, Zerlegen des salzsauren Morphins mit Ammoniak und Kristallisiren reinigen. 4 Theile Opium werden mit 32 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure warm extrahirt und diese Operation noch dreimal wiederholt. Die Auszüge versetzt man mit 16 Th. Kochsalz, löst es unter fleifsigem Umrühren auf und läfst ablagern. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Aetzammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht, läfst 2 Tage ablagern, löst den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in 3 Theilen heifsem Alkohol (*Leverköhn* findet es vortheilhaft, diesen unreinen Niederschlag mit Weingeist von 0,895 zu digeriren) und behandelt das Ungelöste so lange mit neuen Mengen Alkohol, als dieser etwas löst. Durch Abdestilliren und Erkalten

kristallisirt Morphin (und Narcotin) heraus, welches mit kaltem Weingeist gewaschen und wieder in hinreichend mit 4 Theilen Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst wird. Nach dem Erkalten kristallisirt salzsaures Morphin heraus, welches durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssigen salzsauren Narcotin getrennt, wieder in hinreichend heifsem Wasser gelöst und mit Aetzammoniak zerlegt wird. Den gewaschenen Niederschlag löst man in hinreichend Alkohol in der Hitze, und läfst Morphin durch Erkalten und Verdampfen kristallisiren. — Die neueste Methode, salzhaltige Flüssigkeit zur Bereitung des Morphins anzuwenden, ist die von *Gregory*. Man macerirt Opium mit bis auf 38° C. erwärmtem Wasser, bis es erschöpft ist, verdampft die Auszüge, denen man vorsichtig so viel gröblich gepulverten Marmor zusetzt, bis alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit jetzt mit einem Ueberschufs von reinem eisenfreien salzsauren Kalk und kocht das Gemische einige Minuten, gielst es dann in ein weites Gefäfs und verdünnt es nach dem Erkalten mit Wasser, wo sich sehr viel harzähnliche Flocken abscheiden (man mufs genau die rechte Menge Wasser treffen, dafs möglichst viel dieser Substanz ausgeschieden wird, zu viel oder zu wenig läfst die Flüssigkeit unrein); die klare Flüssigkeit verdampft man wieder, indem man ein Stückchen Marmor hineinwirft, trennt sie aufs Neue vom Absatz und prüft sie, ob hinreichend salzsaurer Kalk zugesetzt wurde, indem man etwas davon mit der beim ersten Verdampfen erhaltenen concentrirten vermischt, es mufs sich mohnsaurer Kalk abscheiden. Ist dieses nicht der Fall, so mufs noch salzsaurer Kalk zugesetzt werden. Man läfst nun erkalten, wo salzsaures Morphin anschiefst. Man preist die Kristalle scharf aus, um eine schwarze Flüssigkeit abzusondern, löst sie in Wasser bei 15° C., kolirt durch feine Leinwand und verdampft aufs Neue unter Zusatz von ein wenig salzsaurem Kalk, läfst kristallisiren und preist aus, löst das Salz wieder in Wasser, versetzt die Lösung mit ein wenig Salzsäure, um die färbende Substanz löslicher zu machen, und verdampft zur Kristallisation. Die wieder durch scharfes Pressen gereinigten Kristalle von salzsaurem Morphin löst man nochmals in kochendem Wasser, nimmt die freie Säure mit Kreide weg, versetzt die Lösung mit Thierkohle, und setzt so viel Wasser zu, bis das Salz auch in der Kälte gelöst bleibt, digerirt noch 24 Stunden bei einer Temperatur, die 88° C. nicht übersteigt, und filtrirt; ist das Filtrat nicht völlig wasserklar, so versetzt man es mit wenig Salzsäure, welche es ganz entfärbt, und verdampft zur Kristallisation. Die Säure befördert zugleich die Kristallisation, ohne dafs ein saures Salz gebildet wird. Man preist die Kristalle in 6 Unzen schweren Parthieen zwischen Baumwollenlappen scharf aus, trocknet sie in einer Trockenkammer bei 38° C. und schabt die äufsere etwas gefärbte Rinde der Kuchen ab, die man einer neuen Operation zusetzt, das Innere ist ganz weifs; bei accurater Arbeit und Anwendung von hinreichend salzsaurem Kalk sollen die schwarzen Mutterlaugen keine Spur Morphin enthalten. Das so erhaltene salzsaure Morphin enthält aber noch *Codein* (s. u.). Man zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie oben angezeigt wurde. (*Merck* erhielt jedoch nach dieser so sehr angepriesenen Methode weit weniger Morphin, als nach seiner höchst einfachen, zuerst angegebenen. Auch die übrigen hier angeführten Methoden, so wie noch eine Menge anderer, in neuerer Zeit vorgeschlagener, sind ohne Noth zu umständlich und man erleidet dabei leicht Verlust!) — Auch kann man Opium gleich anfangs mit etwas wässerigem oder säurehaltigem *Weingeist* extrahiren und mit Ammoniak fällen. *Guillermond* extrahirt es wiederholt mit Weingeist von 0,875, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, wo nach einigen Tagen unreines Morphin herauskristallisirt, welches durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt wird. — *Staples* digerirt erst Opium mit etwas verdünnter Essigsäure, setzt dann Alkohol zu, und verfährt übrigens ähnlich wie *Guillermond*. — *Duflos* behandelte früher Opium wiederholt mit absolutem Alkohol, der $\frac{1}{96}$ Schwefelsäure enthält, destillirt den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, behandelt

das Filtrat mit Thierkohle, zersetzt es mit überschüssiger Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit heifsem Alkohol aus, versetzt das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser, um Narcotin zu fällen, und reinigt das Morphin durch Kristallisation. Aus dem Opiumrückstand läfst sich durch Behandeln mit Wasser u. s. w. noch Morphin gewinnen. Diese Methoden sind noch weniger zu empfehlen. Aber um aus *inländischen Mohnköpfen* Morphin zu erhalten, zieht man sie, von den Samen gereinigt, zweckmäfsig mit *Weingeist* aus, destillirt den Weingeist vom Auszug ab, behandelt dann das Extract mit Wasser u. s. w. nach *Merck's* Methode, wo man nach *Winckler't* Angabe selbst aus den reifen Mohnköpfen eine die Arbeit lohnende Menge Morphin erhält. Auf etwaigen Narcotingehalt prüft man das Morphin durch Behandeln mit Aether, der Narcotin auflöst, oder man behandelt es mit wässerigen ätzenden Alkalien (Ammoniak), welche Morphin auflösen und Narcotin zurücklassen. Das narcotinhaltige Morphin reinigt man mit sehr verdünnter Essigsäure u. s. w. nach *Merck's* Angabe. Die Mutterlaugen und Abwaschwasser enthalten öfter neben Narcotin u. s. w. noch ziemlich Morphin. Diese werden mit Essigsäure übersättigt und durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Verdampfen und Wiederlösen in Wasser u. s. w. gereinigt. (Die neuesten Abhandlungen über Darstellung des Morphins s. im Magazin für Pharmacie Bd. 9. S. 60 u. 281, Bd. 13. S. 142, Bd. 14. S. 331, Bd. 15. S. 147, Bd. 17. S. 72, Bd. 19. S. 151, Bd. 23. S. 14 u. 189, Bd. 24. S. 62. u. Bd. 27. S. 131.)

Erklärung: Das Morphin ist im Opium an Meconsäure gebunden, und als solches oder in Verbindung mit Essigsäure, Salzsäure in Wasser löslich. Alkalien zerlegen diese Verbindung, das Morphin fällt, zum Theil mit Narcotin, Harz u. s. w. verunreinigt, als unlöslich nieder, und wird durch Waschen, vorsichtiges Binden an schwache Säuren, Zerlegen mit Alkalien, Kristallisiren u. s. w. auf die angeführte Art gereinigt. Die Salzlösungen, Kochsalz und salzsaurer Kalk, haben zum Zweck, die färbenden Theile des Opiums, welche darin unlöslich oder schwerlöslich sind, zu entfernen, und so die Reinigung des Morphins zu erleichtern.

§. 225. Die *Eigenschaften* des Morphins sind: Es kristallisirt in weifsen, glänzenden, durchsichtigen, rectangulären Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, auch mit 2 Flächen zugeschärft sind, zum Theil schiefst es auch in kubischen (? — wahrscheinlich kurzen rectangulären) Säulen und, nach *Merck*, in Octaedern an. Es ist geruchlos; hat (nach *Geiger's* Beobachtungen) im feinzertheilten Zustande einen starken und anhaltend bittern Geschmack; ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; in gelinder Wärme wird es aber trüb und undurchsichtig, indem es Kristallwasser verliert. — Das kristallisirte Morphin enthält noch 2 At. Wasser. — In gelinder Hitze schmilzt das Morphin und läfst sein Kristallwasser fahren, beim Erkalten erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. In stärkerer Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation die Produkte stickstoffhaltiger organischer Substanzen. An der Luft erhitzt brennt es. *Concentrirte Salpetersäure färbt es roth; wässerige Iodsäure* oder ein Gemische von iodsaurem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure *färbt es rothbraun*, wie Kermes, unter Entwickelung von Ioddämpfen, bei 7000facher Verdünnung ist noch gelbe Färbung wahrzunehmen; *Eisenchlorid färbt es dunkelblau*, die Farbe verschwindet bald; *Robinet.* — Es ist in kaltem Wasser kaum, auch nur sehr wenig in heifsem löslich. Nach *Merck* lösen 500 Theile kochendes

Wasser 1 Theil Morphin; beim Erkalten der Lösung fällt es gröfstentheils in kleinen Kristallen heraus; die kalte Lösung enthält etwa $^1/_{1000}$ Morphin. Iodsäure färbt sie gelb, Goldauflösung blau, Silbersolution in Kurzem schwarzgrau, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie *schön grün; Duflos.* In kaltem Weingeist ist es auch nur sehr schwer löslich, von kochendem 85procentigen erfordert es nach *Bucholz* 24 Theile. Von 96procentigem Weingeist erfordert es nach *Merck* in der Kälte 90 Theile. Die Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, und wirkt sehr betäubend giftig. In Aether ist es (nach *Geiger's* Versuchen) unlöslich oder kaum löslich, wenigstens erfordert 1 Theil über 2000 Theile Aether von 0,725 spec. Gewicht (was vielleicht Codein war); auch in ätherischen Oelen ist es kaum löslich. Alkalien lösen es nach *Robinet* ziemlich leicht auf, daher beim Niederschlagen eines Morphinsalzes ein Ueberschufs zu vermeiden ist. Selbst Kalkwasser löst es beträchtlich, so dafs man beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch morphinhaltiges Kalkwasser neben kohlensaurem Kalk viel Morphin erhält.

Prüfung auf Reinheit: Das Morphin mufs schön weifs und kristallisirt seyn; die Kristalle müssen die angezeigte Gestalt haben, keine breite Nadeln bilden, bitter schmecken, Aether darf kaum etwas davon lösen; ätzende Alkalien müssen sie vollkommen auflösen. Durch Eisenchlorid mufs es, so wie die weingeistige Lösung, *blau* gefärbt werden. Mit Essigsäure mufs es ein in Wasser leichtlösliches und mit Salzsäure ein etwas schwerlösliches, leicht kristallisirbares bitteres Salz liefern; Aetzammoniak mufs die Lösung in Essigsäure stark fällen, Gallustinktur wenig oder nicht. An der Luft entzündet mufs es mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen, verbrennen.

Anwendung: Das reine Morphin wird jetzt auch für sich als Arzneimittel benutzt, und besonders einige Verbindungen desselben mit Säuren. Es ist ferner Bestandtheil des Opiums, s. o.

§. 226. Säuren neutralisirt das Morphin auch vollständig, und bildet damit die *Morphinsalze.* Sie werden durch unmittelbares Auflösen des Morphins in den verdünnten Säuren erhalten. Diese sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; schmecken widerlich bitter, den Krähenaugen ähnlich, und wirken schon in geringen Mengen narkotisch (schlafmachend) und in wenig bedeutenden Quantitäten giftig, selbst tödtlich! Werden durch Eisenchlorid blau gefärbt und durch Salpetersäure geröthet, ihre Lösungen werden durch Iodsäure stark in kermesartigen Flocken gefällt, unter Entwickelung von Ioddämpfen; *Serullas.* Iodtinktur fällt sie ebenfalls braunroth, und Goldauflösung färbt die sehr verdünnte Lösung blau (durch Reduction des Goldes), *Merck;* Silbersolution schwärzt sich nach einiger Zeit durch Reduction des Silbers, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons wird vorübergehend grün, *Duflos;* Iodkalium, Kochsalz und Platinchlorid fällen die nicht zu verdünnte Lösung weifs; wässerige Gallustinktur fällt nur die concentrirte Lösung schwach in graulichweifsen Flocken

(von Codein herrührend?), nicht die verdünnte. Anorganische Alkalien zerlegen sie und scheiden Morphin als ein weifses Pulver oder in Kristallen aus der Lösung. In der Hitze [redacted] den sie zerstört.

Bekannt sind bis jetzt:

Salpetersaures Morphin, bildet sternförmig vereinigte Nadeln, die sehr bitter schmecken und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Salzsaures Morphin. Formel: $\overset{+}{M}$, $Cl_2 H_2$, 6aq. Concentrirte Salzsäure greift Morphin in der Kälte nicht merklich an. Setzt man Wasser zu, so entsteht bald ein dickes Coagulum aus weifsen Flocken, welche erst in viel Wasser verschwinden. (Ueber die Bereitung dieses Salzes nach *Gregory* s. S. 591.) — Es kristallisirt in zarten, weichen, weifsen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen; schmeckt ebenfalls sehr bitter; ist luftbeständig. — Ist in 16—20 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewicht heifsem Wasser löslich; leichter löslich in Weingeist. — Wird auch als Arzneimittel gebraucht.

Schwefelsaures Morphin. Formel: $\overset{+}{M}$, SO_5, 6aq. Kristallisirt in büschelförmig vereinten, zarten, farblosen Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, aber bei 120° Kristallwasser fahren lassen, sehr bitter schmecken, und sich leicht in Wasser lösen. — Das kristallisirte Salz enthält 6 At. Wasser; beim Erhitzen bis zu 120° verliert es nur 5 At. Kristallwasser und hält 1 At. zurück; dieses Wasser zieht es mit Begierde wieder aus der Luft an; *J. L.* — Wird als Arzneimittel angewendet. — Es existirt auch ein *saures schwefelsaures Morphin.*

Phosphorsaures Morphin kristallisirt in ansehnlichen dicken, schiefen, rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen, die an der Luft beschlagen.

Kohlensaures Morphin soll in rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugeschärft kristallisiren, Glasglanz haben. Ist nach *Bucholz* schwerlöslich in Wasser, nach *Choulant* erfordert es nur 4 Theile (?). Schmeckt schwach bitter. — Besteht aus 22 Morphin, 28 Kohlensäure und 50 Wasser (*Choulant*), wäre hiernach ein saures Salz. Verliert in gelinder Wärme die Säure. Ist sehr problematisch. — Die Existenz fester kohlensaurer organischer Alkalien ist überhaupt höchst zweifelhaft.

Weinsteinsaures Morphin kristallisirt in verästelten Prismen; ist leicht in Wasser löslich.

Citronensaures Morphin wird im unreinen Zustande unter dem Namen *schwarze Tropfen* (*black drops*) schon lange angewendet. Nach Dr. *Porter* wird es unter der Benennung *Liquor Citratis Morphii* auf folgende Art bereitet: 2 Theile Opium und 4 Theile kristallisirte Citronensäure werden in einem steinernen Mörser mit 24 Theilen Wasser angerieben, 24 Stunden macerirt und dann filtrirt. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 183.)

Essigsaures Morphin kristallisirt beim freiwilligen Ver-

dunsten aus der sauren Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen; beim raschen Verdampfen bleibt es als eine farblos-durchsichtige firnifsartige Masse zurück; schmeckt sehr bitter; ist in Wasser leicht, etwas weniger in Weingeist löslich. Verliert mit der Zeit leicht einen Theil Säure und ist dann nur theilweise löslich in Wasser. — Wird als Arzneimittel angewendet. — Nicht selten ist dieses Salz mit Narcotin verunreinigt, oder besteht fast ganz daraus, dann ist es geschmacklos, unlöslich in Wasser und wird weder in Alkalien gelöst, noch durch Eisenchlorid blau und Salpetersäure roth und Iodsäure braunroth gefärbt. (Vergl. *Merck* im Magaz. f. Pharmac. Bd. 13. S. 142.) Im unreinen Zustande ist diese Verbindung als *Liquor Opii acetici* gebräuchlich. (Vergl. *Houlton* im Magaz. für Pharmac. Bd. 27. S. 168.)

Meconsaures Morphin, welches im Opium enthalten ist, kristallisirt nicht, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, färbt Eisenoxidsalze roth. Daher diese ein Prüfungsmittel auf Opium sind.

Codein (Codeinum).

Dieses organische Alkali entdeckte 1832 *Robiquet*. — Es findet sich ebenfalls im Opium.

§. 227. Bei Bereitung des Morphins, besonders des salzsauren Morphins nach *Gregory's* Methode, wird es nach *Robiquet* auf folgende Weise dargestellt. Es wird dieses codeinhaltige Präparat in Wasser gelöst und das Morphin mit Aetzammoniak gefällt, in der Mutterlauge ist Codein enthalten. Diese wird verdampft, wo ein Doppelsalz von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein anschiefst. Dieses prefst man, wäscht es mit wenig Wasser und behandelt es mit Aetzkalilauge, wo unreines Codein als eine klebrige, bald erhärtende und kristallinisch werdende Masse abgeschieden wird, die man mit Aether behandelt, welcher reines Codein aufnimmt, und beim Verdampfen, besonders bei Zusatz von etwas Wasser, kristallisirt hinterläfst. — Nach *Merck* erhält man das Codein, indem der durch kohlensaures Natron erhaltene Morphinniederschlag kalt mit Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser versetzt, so lange Trübung erfolgt, sodann filtrirt, zur Syrupconsistenz abgedampft und dieser Rückstand nun mit seinem gleichen Volumen einer mäfsig starken Kalilauge und seinem 4fachen Volum Aether gemischt und in einem verschlossenen Gefäfse stark geschüttelt wird. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Kristalle von reinem Codein. Die Behandlung mit Aether wird mehrmals wiederholt, um alles durch das Kali abgeschiedene Codein zu erhalten. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Aus Wasser durch freiwilliges Verdampfen kristallisirt das Codein in sehr regelmäfsigen, farblosen, durchsichtigen Octae-

dern, welche 2 Atome = 5,8 p. c. Wasser bei 100° verlieren. Aus Aether kristallisirt stellt es kurze, durchsichtige, weifse Nadeln dar, die in der Wärme bei 150° ohne Gewichtsverlust schmelzen. Das Codein besitzt für sich und in seinen Auflösungen einen bittern Geschmack, es reagirt stark alkalisch, röthet nicht Salpetersäure und färbt Eisenchlorid nicht blau. — Das Codein ist weit leichter löslich in Wasser als Morphin, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur kaum 80 und in der Kochhitze nur 17 Theile. Ueberschüssiges Codein mit Wasser erhitzt bildet ölartige Tropfen (wie Meconin), die schwerer als Wasser sind, ein Hydrat? In Weingeist ist es sehr leicht löslich, eben so in Aether, aber unlöslich in wässerigen Alkalien (Unterschiede von Morphin). — Säuren saturirt es vollständig und bildet damit die *Codeinsalze*, die zum Theil, wie z. B. das salpetersaure, sehr leicht kristallisiren. Die Lösungen werden von den oben angezeigten Reagentien nicht verändert, aber Gallustinktur fällt sie stark (Unterschied von Morphinsalzen).

Anwendung: Bis jetzt wurde Codein nicht als Arzneimittel gebraucht. Es ist aber Bestandtheil des Opiums und des salzsauren Morphins nach *Gregory's* Methode, welches die schottischen Aerzte allen andern Opiumpräparaten vorziehen. Es verdient darum auch für sich angewendet zu werden. (Vergl. über Codein Annalen der Pharmacie Bd. 5. S. 106.)

Thebaïn.

Synonyme: Paramorphin.

Zuerst von *Thiboumery* dargestellt, von *Pelletier* näher untersucht, später von *Couerbe*.

Das *Thebaïn* wird erhalten, wenn man den aus einer Opiuminfusion durch Kalkhydrat erhaltenen Niederschlag bis zur Farblosigkeit auswascht, in verdünnter Säure löst, mit Ammoniak fällt, den Niederschlag trocknet und in Alkohol oder Aether löst, woraus es beim Verdunsten in farblosen körnigen oder nadelförmigen Kristallen anschiefst. Es schmeckt scharf und metallisch, reagirt *stark* alkalisch. Durch Reiben wird es stark negativelektrisch. Es schmilzt bei 130—150° und erstarrt bei 110°, in höherer Temperatur wird es zerstört. Es ist wenig löslich in Wasser, aber selbst in der Kälte leichtlöslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Säuren zerstören es, indem sie es verharzen. Von Schwefelsäure, die Salpetersäure enthält, wird es blutroth, nicht von Salpetersäure allein, durch Eisenoxidsalze nicht blau. Mit verdünnten Säuren neutralisirt, bildet es kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali gefällt wird. Das kristallisirte Thebaïn enthält 4 p. c. = 2 At. Wasser. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Pseudomorphin.

Es wurde 1832 von *Pelletier* entdeckt, der es zweimal bei der Verarbeitung grofser Quantitäten Opiums fand. Es ist jedoch nicht in jedem Opium enthalten.

Er erhielt es durch Fällung des wässerigen Opiumextractes mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in kaustischem Natron, welches Morphin und Pseudomorphin löst und Narcotin zurücklässt, Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Fällung des Morphins durch Ammoniak. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kristallisirt beim Verdampfen das Pseudomorphin in glimmerartigen Blättchen. Es wird in kochendem Was-

ser gelöst und mit Ammoniak versetzt, worauf das Pseudomorphin in glänzenden Blättchen kristallisirt.

Es ist schwer in Wasser, nur wenig in verdünntem Weingeist und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Aetzkali und Natronlauge lösen es leicht, und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren gefällt, wobei es etwas Säure zurückhält. Ammoniakflüssigkeit nimmt aber nicht mehr davon auf als reines Wasser. Von Eisenoxidsalzen wird es wie Morphin blau gefärbt, beim Kochen wird diese Verbindung grün. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird nur wenig gelöst; in Salzsäure und besonders in Essigsäure ist es leichter löslich. Seine Verbindung mit Schwefelsäure enthält 8,8 p. c. Säure. Seine Salze sind nicht näher untersucht. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Narcein.

Diese Substanz ist 1832 von *Pelletier* entdeckt worden. — Sie findet sich ebenfalls im Opium!

Man erhält das Narcein aus dem wässerigen Opiumextract, aus welchem man durch Lösen desselben in Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschufs, Aufkochen, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, Erkaltenlassen, Filtriren, Concentriren des Filtrats durch Verdampfen, und Fällen mit Barytwasser, Mohnsäure, Meconin, Morphin und Narcotin geschieden hat, indem man das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, um den überschüssigen Baryt zu fällen, dann das Filtrat bis zur Syrupdicke verdampft, wo nach einigen Tagen unreines Narcein herauskristallisirt. Dieses befreit man durch Abtröpfeln und Pressen der Kristalle von der Mutterlauge, und behandelt es kochend mit Alkohol von 0,823 spec. Gew., filtrirt, und zieht den Weingeist gröfstentheils vom Filtrat ab; beim Erkalten kristallisirt Narcein heraus, welches durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Umkristallisiren gereinigt wird. Von etwa anhängendem Meconin und Codein befreit man es durch Behandeln mit Aether, der beide löst, aber Narcein ungelöst läfst. — Es kristallisirt in weifsen, seidenartig glänzenden, zarten, zum Theil (aus der wässerigen Lösung) platten und verfilzten Nadeln, von schwach bitterm Geschmack, mit einem, dem durch Galvanismus erregten ähnlichen metallischen Nachgeschmack; bei ungefähr 92° schmilzt es. In höherer Temperatur wird es unter ähnlichen Erscheinungen wie Narcotin zerlegt. Die Produkte der trockenen Destillation sind sauer. Das Narcein erleidet leicht, mitunter merkwürdige Veränderungen, wobei es schöne Färbungen, *blau* und *roth*, annimmt. Starke concentrirte Mineralsäuren zerstören es leicht, mit etwas Wasser verdünnte rauchende Salzsäure färbt es schön azurblau, die blauen Kristalle lösen sich in viel Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, beim langsamen Verdampfen der Flüssigkeit wird die Lösung erst *roth*, dann *violett* und endlich *dunkelblau*. Auch hygroscopische Substanzen, welche die Feuchtigkeit stark anziehen, z. B. Chlorcalcium, bewirken in der farblosen Lösung durch Wasserentziehung diese Färbungen. Salpetersäure mit 2 Theilen Wasser verdünnt, und Schwefelsäure mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt, bewirken dieselben Färbungen mit Narcein. Concentrirte Salpetersäure löst Narcein mit *gelber* Farbe auf (ohne Röthung), das Narcein ist hiebei zerstört; beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich salpetrige Säure und es bildet sich Kleesäure und wahrscheinlich Picrinsalpetersäure. Vegetabilische Säuren bewirken diese Färbungen nicht, aufser bei Gegenwart einer starken Mineralsäure, denn Weinsteinsäure färbt salzsaures Narcein blau. Eisenoxidsalze bewirken aber mit Narcein *keine* blaue Färbung (Unterschied von Morphin). — In Wasser ist Narcein löslich; es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 375 und in der Kochhitze 230 Theile. Die Lösung reagirt weder sauer noch basisch. In Weingeist ist es leichter löslich als Narcotin; in Aether ist es unlöslich. — Seine Zusammensetzung s. S. 563. — Von verdünnten Säu-

ren wird es gelöst ohne sie zu neutralisiren; versucht man durch Abdampfen krystallisirte Salze zu erhalten, so setzt sich unverändertes Narcein ab.

Narcotin.

Synonyme: Opian, Desrosnesches Salz.

Desrosne stellte es 1803 zuerst dar; *Sertürner* hielt es lange für ein basisches Morphinsalz. *Robiquet* erwies seine Verschiedenheit und seine basischen Eigenschaften. — Findet sich ebenfalls im Opium und im Milchsaft mehrerer Papaverarten.

§. 228. Die einfachste Bereitungsart ist, den mit Wasser bei der Morphinbereitung erschöpften Rückstand des Opiums mit starker Essigsäure zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren und durch Ammoniak zu fällen. Man reinigt das niedergeschlagene Narcotin durch Lösen in kochendem starkem Alkohol, dem man etwas Thierkohle beigemengt hat. Aus der kochend filtrirten Lösung krystallisirt das Narcotin beim Erkalten. Auch kann man das mit Wasser ausgezogene Opium mit Weingeist extrahiren und den Weingeist abdestilliren.

Bei der Behandlung des Opiums mit Wasser (s. S. 588) bleibt der gröfste Theil Narcotin im Rückstand, aus welchem man es durch Behandlung desselben mit kochender Essigsäure, Fällung mit Ammoniak, oder durch kochenden Weingeist ausziehen kann. Der gefärbte Niederschlag oder die aus dem Weingeist erhaltenen gefärbten Krystalle werden durch Digestion mit etwas Kalilauge und neue Krystallisationen aus Alkohol, dem man etwas Thierkohle zusetzt, weifs und rein erhalten. Extrahirt man das Opium bei der Darstellung mit einem säurehaltigen Wasser, so löst sich alles Narcotin mit dem Morphin auf, und der durch Alkalien aus dieser Auflösung erhaltene Niederschlag enthält alles Narcotin neben Morphin. Durch Behandlung desselben mit sehr verdünnter Essigsäure löst sich das Morphin auf und das Narcotin bleibt ungelöst zurück; es wird wie oben erwähnt gereinigt.

Durch Behandlung des feingepulverten Opiums mit Aether kann alles Narcotin ausgezogen werden; die ätherische Lösung giebt, an der Luft verdampft, grofse und reine Krystalle von Narcotin.

§. 229. Das Narcotin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, büschelförmig vereinigten, geraden rhombischen Säulen oder plattgedrückten grofsen Nadeln; beim Fällen aus seinen Salzen stellt es ein zartes, lockeres, weifses Pulver dar. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 170°, wobei es 3—4 p. c. an Gewicht verliert, und erstarrt bei 130°, bei langsamem Erkalten krystallinisch, bei schnellem zu einer durchsichtigen zerspringenden Masse. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich wie Morphin. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563. — In kaltem Wasser ist es unlöslich und nur sehr wenig löslich in heifsem (1000 Theile lösen 2 Theile). 100 Theile 85procentigen Weingeistes lösen beim Kochen 5 Theile, von denen 4 Theile beim Erkalten herauskrystallisiren. Kochender Aether löst 2 p. c., kalter nicht einmal halbsoviel. Die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren nicht alkalisch. Auch in ätherischen und fetten Oelen ist es

löslich. In wässerigen Alkalien und Kalkwasser ist es unlöslich. Eisenoxidsalze färben sich nicht damit blau. Durch concentrirte Salpetersäure wird es nicht geröthet; aber mit Schwefelsäure übergossen, der etwas Salpetersäure, selbst nur $^1/_{1000}$ zugesetzt ist, wird es blutroth.

Die Narcotinsalze erhält man durch Auflösung von soviel Narcotin in den verdünnten Säuren, als sie aufnehmen können; sie reagiren aber immer sauer und schmecken sehr bitter. Beim Verdampfen der Lösungen verflüchtigen sich die schwachen flüchtigen Säuren. Durch viel Wasser werden die Verbindungen mit schwachen Säuren zersetzt, indem sich fast alles Narcotin abscheidet.

Viele Narcotinsalze sind in Alkohol und Aether löslich. *Salzsaures Narcotin.* Zur Syrupsconsistenz abgedampft, erzeugen sich bei Aufbewahrung an einem trockenen warmen Orte Kristallpunkte. Bei raschem Austrocknen erhält man es als eine harte durchscheinende Masse. Trockenes salzsaures Gas verbindet sich mit dem Narcotin zu einer Salzmasse, die, in kochendem absoluten Alkohol gelöst, kristallisirt erhalten werden kann. Es wird durch Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid zu Doppelverbindungen gefällt. Das *schwefelsaure Salz* trocknet zu einer harten Masse ein. Das *essigsaure Salz* kann durch Abdampfen unter der Luftpumpe kristallisirt erhalten werden. Die Kristalle bestehen nach *Wittstock* aus reinem Narcotin. Basisch essigsaures Kali fällt das Narcotin aus der essigsauren Lösung, indem es sich in neutrales Salz verwandelt. Gallustinktur fällt das Narcotin aus seinen Lösungen als weifse käsige Flocken. Es äufsert keine ausgezeichneten Wirkungen als Heilmittel. — Nur in Verbindung mit Essigsäure und Schwefelsäure soll es bei einer Dosis von 2—3 Grammen (30—40 Gran) Hunde tödten. In Olivenöl schon in einer Dosis von 3—4 Gran (?). Auch *Dieffenbach's* Versuche (Archiv für Physiologie und Anatomie, Januar 1829) sprechen für eine narkotisch-giftige Wirkung.

Chelidonin. Von *Godefroy* zuerst aufgefunden, später von *Polex*, dann von *Probst* rein dargestellt und untersucht, ebenso von *Reuling*, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande. — Der bei Darstellung des Chelerythrins erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniakniederschlag wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure gemischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein körnig-kristallinischer Niederschlag, den man mit kaltem Wasser abwascht, durch Digestion mit Ammoniak von aller Säure befreit, aufs Neue in verdünnter Schwefelsäure löst, durch concentrirte Salzsäure fällt, mit Ammoniak digerirt, in Schwefelsäure löst, durch Ammoniak fällt und in Alkohol löst, woraus das Chelidonin in farblosen Täfelchen kristallisirt. Oder man löst den Niederschlag in Essigsäure, aus der das Chelidonin beim Verdunsten in ausgebildeten Kristallen rein erhalten wird. Das Pulver färbt stark ab.

Es ist farblos und ohne Geruch, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; Gallustinktur und Alkalien schlagen es aus seinen wässerigen Salzlösungen flockig nieder. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit körnig-kristallinisch. Es schmilzt bei 130° zu einer ölartigen Flüssigkeit ohne zersetzt zu werden; bei stärkerer Hitze wird es braun und brennt mit leuchtender, rufsender Flamme ohne Rückstand zu hinterlassen. Es enthält 4,8 p. c. oder 2 At. Wasser, die es bei 100° vollständig verliert. Seine Salze sind farblos, reagiren sauer, sind meist löslich in Wasser, beim Verdunsten seiner Verbindungen mit schwachen flüchtigen Säuren kristallisirt reines Chelidonin, auch Thierkohle entzieht es seinen Salzlösungen. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Schwefelsaures Chelidonin. Durch Lösen von Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten leicht kristallisirt zu erhalten. Bei etwas warmer Luft trocknet die Lösung leicht zu einer gummiartigen brüchigen Masse ein. Es ist luftbeständig, reagirt sauer, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 50 — 60° schmilzt es.

Phosphorsaures Chelidonin kristallisirt leichter, ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich, und schmilzt ehe es sich zersetzt.

Salpetersaures Chelidonin. Beim Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure erhält man durch Verdunsten leicht schöne Kristalle. Von concentrirter Säure wird es leicht zersetzt. Es ist in Wasser schwerlöslich, weshalb man es auch erhalten kann durch Versetzen der concentrirten Lösung von schwefelsaurem Salz mit verdünnter Salpetersäure als kristallinischen Niederschlag.

Salzsaures Chelidonin. Wird erhalten durch Lösen in möglichst wenig salzsaurem Wasser, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether, Lösen in heifsem Wasser und Verdunsten, wobei sich feine Kristallkrusten abscheiden. Es reagirt wie die andern Salze sauer, schmeckt sehr bitter, löst sich in 325 Th. Wasser von 18°. Mit Platinchlorid bildet es ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, das sich ohne Zersetzung auswaschen und mit verdünnter Salpetersäure kochen läfst.

Das essigsaure Salz läfst sich darstellen durch Fällung des schwefelsauren mit essigsaurem Baryt. An der Luft trocknet es zur gummiartigen Masse ein, die, jedoch nur bei Zusatz von Essigsäure, vollständig in Wasser sehr leicht löslich ist. Es besitzt keine giftige Wirkung. (*Probst.*)

Chelerythrin (Pyrrhopin).

Von *Probst* und *Potex* gleichzeitig in *Chelidonium majus* entdeckt, von ersterem genau untersucht.

Besonders reichlich in den Wurzeln und unreifen Samen des Schöllkrautes enthalten, auch in der Wurzel von *Glaucium luteum.*

Frische oder getrocknete Wurzel oder der bei dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron behufs der Chelidonsäure gebliebene Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüfst, durch Pressen möglichst von Wasser befreit, noch feucht in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist gelöst, der Alkohol abdestillirt und die wässerige Lösung des Rückstandes durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, schnell bei gelinder Temperatur getrocknet, zerrieben und das Chelerythrin mit Aether ausgezogen, der Rückstand ist zum gröfsten Theil Chelidonin. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdampfen eine grünliche klebrige Masse, die man in möglichst wenig wässeriger Salzsäure löst, wobei eine harzartige Materie zurückbleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt, der salzsaures Chelerythrin zurückläfst. Dieses löst man in möglichst wenig kaltem Wasser, wobei etwas salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, verdampft die Lösung zur Trockne und löst sie wieder in wenig Wasser, so oft jenes Salz noch zurückbleibt. Zuletzt wird die Masse in absolutem Alkohol gelöst, woraus man beim freiwilligen Verdunsten salzsaures Chelerythrin kristallinisch erhält. Oder man fällt die wässerige Lösung durch Ammoniak und löst den Niederschlag in Aether, der beim Verdunsten reines Chelerythrin terpentinartig hinterläfst, welches sehr schwer zu einer zerreiblichen glänzenden Masse eintrocknet. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzlösungen als grauweifser käsiger Niederschlag gefällt, der, in sehr gelinder Temperatur getrocknet, ein zerreibliches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt. So lange es durch Am-

moniak nicht so gefällt wird, dafs die Flüssigkeit wasserklar und farblos erscheint, ist es nicht rein. Bei 65° erweicht es harzartig. Aus absolutem Alkohol erhält man es warzenförmig kristallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, die alkoholische Lösung ist gelblich. Mit Säuren übergossen färbt es sich prächtig oranienroth, und bildet damit meist in Wasser lösliche, schön gefärbte Salze, die selbst in kleinen Gaben narkotisch giftig wirken. Auf Curcuma wirkt es nicht.

Schwefelsaures Chelerythrin. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether und Lösen in Alkohol bei freiwilliger Verdampfung nur schwierig kristallisirt zu erhalten. Es ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht löslich in Aether. Ist luftbeständig und schmilzt beim Erhitzen.

Phosphorsaures Chelerythrin ist leichter kristallisirt zu erhalten. Das *salzsaure Salz* wird auf gleiche Weise dargestellt, ist in freier Säure schwerlöslich und wird dadurch theilweise gefällt. Es reagirt nicht sauer. Das *essigsaure Salz* kann zur Trockne verdampft werden, ohne Säure und seine vollständige Löslichkeit in Wasser zu verlieren. *Chelidonsaures Chelerythrin* ist ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich. Gallustinktur fällt die wässerigen Salzlösungen, der Niederschlag wird durch Alkohol gelöst. (*Probst.*)

Glaucin.

Von *Probst* in *Glaucium luteum* aufgefunden. Es ist in dem einjährigen Kraute enthalten; aus der Wurzel konnte es nicht dargestellt werden. Die von der Wurzel und den Blumen befreite einjährige Pflanze wird unter Zusatz von Essigsäure zerstofsen, ausgeprefst, der Saft bis zur Ausscheidung des Chlorophylls etc. erwärmt, die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der abfiltrirte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit ebensoviel Alkohol gemischt, mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag getrennt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit Glaubersalz gesättigt und durch Ammoniak gefällt. 50 Pfund frisches Kraut gaben nur 4½ Scrupel dieses Niederschlags, der harzartig ist und sich in lange, seidenglänzende, bald brüchig werdende Fäden ziehen läfst. Er wird mit Aether ausgezogen, der beim völligen Verdunsten eine weifse terpentinartige, nach längerem Erwärmen bei der Abkühlung zerreibliche Masse hinterläfst. Diese wird in Wasser gelöst, woraus man beim Verdunsten das Glaucin in perlmutterglänzenden schuppigen Kristallen erhält. Mehr Glaucin erhält man, wenn der geklärte Saft mit salpetersaurem Bleioxid gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Eichenrindendecoct das Glaucin gefällt wird. Der Niederschlag wird mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt, der Kalk durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, welches fast weifs das Glaucin zurückläfst. Man löst dieses dann in kochendem Wasser, woraus man es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt erhält. Aus seinen Salzlösungen durch Alkalien gefällt bildet es einen käsigen Niederschlag, der sich bald harzähnlich zusammenballt. Schon unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt es wie Oel, hat einen bittern, scharfen Geschmack. In heifsem Wasser ist es löslich, sehr leicht wird es von Alkohol und Aether aufgenommen. Es bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlichte wird es röthlich. Mit den Säuren bildet es neutrale, weifse, scharfschmeckende Salze, die von Gallustinktur gefällt werden. Thierkohle nimmt daraus das Glaucin auf, und es kann nur sehr schwierig durch Alkohol ausgezogen werden.

Salzsaures Glaucin erhält man durch Lösen von Glaucin in verdünnter Salzsäure. Die concentrirte Lösung erstarrt zu einer weichen, aus lauter

Kristallnadeln bestehenden Masse, von der man die Mutterlauge abpreſst, die bei Anwendung von nicht ganz reinem Glaucin blauroth gefärbt ist. Auch bei längerem Stehen der Lösung an der Luft, oder selbst der Kristalle am Licht, bildet sich die gefärbte Substanz; durch mehrmaliges Kristallisiren aus Alkohol kann sie entfernt werden. In Aether ist die salzsaure Verbindung unlöslich.

Schwefelsaures Glaucin. Durch Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure zu Glaucin erhält man eine schmutzigrothe Lösung, die beim freiwilligen Verdunsten das Salz kristallisirt hinterläfst; man wäscht es mit Aether ab, sucht die rothe Substanz durch Alkohol zu entfernen und löst dann das Salz in Alkohol, aus dem es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Wird Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Säure anfängt zu rauchen, so wird die Flüssigkeit bei Luftzutritt prachtvoll indigviolett; ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt ist alles Glaucin bei lange genug fortgesetztem Erwärmen verwandelt. In verschlossenen Glasröhren behält die Flüssigkeit ihre Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird sie pfirsichroth, durch Ammoniak erhält man einen indigblauen Niederschlag, der in Alkohol mit blauer, in Säuren mit rother Farbe löslich ist und daraus durch Alkalien blau gefällt wird. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, nur schwächer auf Glaucin, concentrirte Salpetersäure stärker zersetzend; die Phosphorsäure läfst sich damit leichter ohne Zersetzung verbinden und die Verbindung ist leicht kristallisirbar.

Glaucopicrin.

Von *Probst* in der Wurzel von *Glaucium luteum* aufgefunden. Die mit Ammoniak gefällten essigsauren Auszüge der Wurzel werden mit Essigsäure neutralisirt und mit einer Abkochung von Eichenrinde gefällt, der Niederschlag getrennt, gewaschen, mit Kalkhydrat und Weingeist gemengt, gelinde erwärmt, filtrirt, durch Kohlensäure der Kalk aus der Lösung entfernt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit Aether erschöpft, die ätherischen Lösungen verdampft, mit ganz wenig Aether abgewaschen, wo reines Glaucopicrin zurückbleibt, welches durch Lösen in heifsem Wasser und freiwilliges Verdunsten in weifsen durchsichtigen Kristallblättchen erhalten wird. Aus Aether, worin es etwas schwerlöslich ist, kristallisirt es in körnigen Kristallen; in Alkohol ist es leicht löslich und in warmem Wasser mehr als in kaltem. Es wird durch Thierkohle aus seinen wässerigen und sauren Lösungen mit niedergerissen, besitzt einen bitteren Geschmack, neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit weifse, sehr bitter, ekelerregend-schmeckende Salze.

Salzsaures Glaucopicrin wird erhalten durch Lösen des Alkaloides in Salzsäure, Abdampfen, Ausziehen mit Aether, der eine braune Substanz löst und die Verbindung zurückläfst. Diese wird in Wasser gelöst, woraus sie bei freiwilliger Verdunstung in durchsichtigen, glasglänzenden, luftbeständigen, rhombischen Tafeln oder büschelförmig vereinten Prismen anschiefst.

Das *schwefelsaure und phosphorsaure Salz* werden erhalten durch Lösung von Glaucopicrin in den sehr verdünnten Säuren bis zur Sättigung. Beim freiwilligen Verdunsten liefert die Lösung Kristalle. Mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen der Säure erhitzt verwandelt sich das Glaucopicrin in eine dunkel grasgrüne, zähe, Cautschouc ähnliche Masse ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Dieselbe Veränderung erfährt es schon beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade, nur langsamer.

e) *In den Solaneen, Strychnaceen und andern Pflanzenfamilien vorkommende sauerstoffhaltige (?) Basen.*

Hyoscyamin (Hyoscyamium).

Das Hyoscyamin ist von *Geiger* und *Hesse* dargestellt worden. — Es findet sich im schwarzen Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*), wohl auch im weifsen Bilsenkraut (*Hyoscyamus albus*) und andern Bilsenarten (?). Die Zusammensetzung und sein Atomgewicht sind unbekannt.

§. 230. Man erhält das Hyoscyamin am einfachsten aus dem Samen. Dieser wird zerquetscht und mit Weingeist, der mit etwa $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure angesäuert wurde, heifs extrahirt, gepreſst, filtrirt, das Filtrat unter fleifsigem Umrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschufs versetzt, so dafs die Flüssigkeit nicht unbeträchtlich alkalisch reagirt, wieder filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gesättigt, so dafs diese ein wenig vorherrscht, aufs Neue filtrirt, und der Weingeist in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und verdampft ihn in gelindester Wärme, bis aller Weingeist verjagt ist; saturirt dann das Zurückgebliebene vorsichtig mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und filtrirt aufs Neue, wenn Trübung entsteht. Versetzt das Filtrat mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kali und behandelt das Gemische wiederholt mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, destillirt den Aether vom klaren Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt ihn, so lange Trübung entsteht, mit neuen Mengen Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit der doppelten Menge Aether-Weingeist, und schüttelt es mit Blutlaugenkohle, bis eine Probe ganz wasserklar erscheint; filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelindester Wärme ab und verdunstet den Rückstand zuletzt unter der Luftpumpe, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Ist er noch gefärbt, so mufs er nochmals wie angeführt behandelt werden. Oder man bindet ihn an eine verdünnte wässerige Säure (Schwefelsäure), filtrirt, wenn die Lösung trübe ist, versetzt das Filtrat mit ebensoviel Alkohol, schüttelt mit Blutlaugenkohle, bis es entfärbt ist, zerlegt das farblose Filtrat mit kohlensaurem Kali, zieht das Hyoscyamin mit Aether aus und verfährt wie vorher. Auch kann man es durch Fällen der *concentrirten* Lösung eines *reinen* Hyoscyaminsalzes mit einem anorganischen Alkali erhalten, oder durch Destillation, jedoch mit bedeutendem Verlust, reinigen. Man verfährt dann wie bei Coniin, und unterbricht die Operation, so wie brenzliche Dämpfe erscheinen. Aus dem Kraut erhält man es, indem der Saft der frischen blühenden Pflanze ausgepreſst, aufgekocht und filtrirt wird; das Filtrat versetzt man mit Kalk, filtrirt wieder, versetzt das Filtrat mit viel überschüssigem kohlen-

sauren Kali oder Natron, erschöpft den Auszug mit Aether und verfährt wie vorher. Oder man löst Bilsenkrautextract in Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Kalk u. s. w. und verfährt wie vorher. Trockenes Kraut zieht man mit säurehaltendem Wasser oder Weingeist aus, behandelt den Auszug mit Kalk u. s. w. und verfährt überhaupt wie angezeigt. Die Ausbeute ist öfter höchst unbedeutend!

Erklärung: Hyoscyamin ist im Bilsenkraut an eine Säure gebunden vorhanden. Da es aber bei der Kochhitze des Wassers sich kaum ein wenig verflüchtigt und bei Einwirkung der Alkalien in der Wärme leicht zerstört wird (s. u.), so läfst es sich nicht wie Nicotin und Coniin durch Destillation mit Alkalien abscheiden; und wegen seiner Löslichkeit in Wasser (s. u.) hat man beim Fällen aus seinen sauren Auflösungen leicht Verlust; daher man es besser auf die angeführte Art mit Aether extrahirt. Durch Behandeln mit Thierkohle u. s. w. entzieht man ihm die färbenden Theile; da diese Kohle aber selbst auf die wässerige Lösung zerlegend einwirkt, so ist es zweckmäfsig, bei dieser Entfärbung Weingeist oder Aetherweingeist zuzusetzen, welche die zerstörende Einwirkung derselben auf Hyoscyamin vermindern.

§. 231. Die *Eigenschaften* des Hyoscyamins sind: Es kristallisirt in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, häufig erhält man es aber als eine farblosdurchsichtige, zähe klebende Masse; möglichst trocken ist es geruchlos, im feuchten, mehr noch im unreinen gefärbten Zustande riecht es aber höchst widerlich betäubend, tabakähnlich; schmeckt sehr widerlich beifsend scharf, tabakähnlich; wirkt schon in sehr geringen Dosen narkotisch giftig, leicht tödtlich! ähnlich dem Nicotin. Doch tödtet es langsamer als Coniin, erregt auch nicht so heftigen Starrkrampf; die Thiere werden matt, taumeln, fallen um, bekommen Zuckungen und sterben binnen einigen Minuten oder Stunden. Auf das Auge gestrichen bewirkt es in äufserst geringer Menge *starke und anhaltende Erweiterung der Pupille* (Unterschied von Nicotin). Bei Katzen bemerkt man, wenn die Quantität nicht zu klein ist, kurze Zeit ein eigenthümliches Kauen mit Schaumbildung und öfterm Umherwerfen des Kopfs. Es reagirt im wasserleeren Zustande nicht alkalisch, Zusatz von Wasser bewirkt sogleich starke und bleibende alkalische Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin nicht flüchtig und erleidet auch an der Luft keine weitere Aenderung. In gelinder Wärme schmilzt es leicht und fliefst wie Oel, in stärkerer Hitze ist es flüchtig und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen gröfstentheils unverändert (?) als farbloser Dampf destilliren. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört. Es färbt sich braun, zuletzt schwarz, verkohlt unter Entwickelung widerlich empyreumatischer ammoniakhaltiger Dämpfe. Mit Wasser anhaltend gekocht verflüchtigt sich auch ein geringer Theil, und ertheilt dem schwach alkalisch reagirenden Destillat narkotisch giftige Eigenschaften. Der bei weitem gröfste Theil bleibt jedoch zurück (Unterschied von Coniin und Nicotin). — Das Hyoscyamin ist leicht zerlegbar (sein Verhalten in der Hitze bei Luft-

ausschluſs s. o.). An der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme. Besonders wirken fixe Alkalien in der Wärme zerlegend darauf. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es braun, es entwickelt sich Ammoniak und der Rückstand nimmt eine dunkle harzähnliche Beschaffenheit an, und bei anhaltender Einwirkung wässeriger Alkalien *verliert es alle giftige Eigenschaften*, so dafs Hyoscyamin ganz zerstört wird! (Unterschied von Coniin und Nicotin). — In Wasser ist Hyoscyamin ziemlich löslich, das etwas unreine ist in jedem Verhältnifs darin löslich. Die wässerige Lösung reagirt beträchtlich alkalisch. Iodtinktur verdickt die ziemlich verdünnte Lösung mit Kermesfarbe, Gallustinktur fällt sie stark in weifsen Flocken, Goldauflösung bewirkt auch starke weifsliche Fällung, Platinauflösung fällt sie nicht. Concentrirte Salpetersäure löst Hyoscyamin ohne Färbung auf. Vitriolöl färbt es bräunlich. Auch in Weingeist und Aether ist Hyoscyamin leicht löslich.

§. 232. Säuren neutralisirt Hyoscyamin vollständig und zeigt hiebei eine nicht unbeträchtliche Sättigungs-Capacität. Die *Hyoscyaminsalze* erhält man durch Saturiren des reinen oder wässerigen Hyoscyamins mit verdünnten Säuren und Verdampfen in *gelindester* Wärme, am besten zuletzt unter der Luftpumpe. Sie sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig, wie schwefelsaures Hyoscyamin. Geruchlos, schmecken widerlich scharf, wie Hyoscyamin, und wirken sehr giftig; in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist. Die wässerigen Lösungen verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die wässerige Lösung von reinem Hyoscyamin. Anorganische Alkalien scheiden Hyoscyamin aus, und zwar aus den concentrirten Lösungen zum Theil *in fester Form*, aus den verdünnten Lösungen jedoch *ohne* Fällung. In der Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Das Hyoscyamin, so wie die Hyoscyaminsalze, verdienen als sehr reine Produkte, weil sie die wirksame Substanz des Bilsenkrauts ausmachen, als Arzneimittel eingeführt zu werden, und sie sind wegen ihrer Gleichförmigkeit und sichern Bestimmung der Dose den bisherigen unsichern Präparaten des Bilsenkrauts bei weitem vorzuziehen!

Daturin (Daturium).

Auch dieses organische Alkali stellten *Geiger* und *Hesse* rein dar. — Es findet sich in dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) und wahrscheinlich in noch andern Daturaarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 233. Man erhält das Daturin auch am einfachsten aus dem Stechapfelsamen, und verfährt anfangs ganz so wie bei Hyoscyamin, mit säurehaltendem Weingeist, Kalk und Schwefelsäure, scheidet zuletzt das Oel von der wässerigen Salzlösung, schlägt aus dem klaren Filtrat das Daturin mit überschüssigem kohlensauren Kali nieder, welches sich in fester

Form als Flocken ausscheidet. Diese preſst man gelinde zwischen vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier, löst sie in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist, zieht den Geist vom klaren Filtrat ab, nimmt den weingeistfreien Rückstand mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit seinem gleichen Gewicht Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle, bis sie ganz entfärbt ist; verjagt von dem wasserklaren Filtrat den Weingeist durch Verdampfen, schlägt aus der wässerigen Salzlösung das Daturin mit überschüssiger concentrirter kohlensaurer Kalilösung nieder, reinigt den Niederschlag wie oben durch Pressen zwischen Druckpapier, löst ihn in dem 4—5fachen Gewicht absolutem Alkohol, filtrirt, versetzt das Filtrat nach und nach mit so viel Wasser, bis es milchig ist, und verdampft in offener Schale in *sehr gelinder* Wärme.

Erklärung: Wie bei Hyoscyamin. Allein da Daturin schwierig in Wasser löslich ist und mehr Tendenz zum Festwerden hat, so läfst es sich viel leichter unmittelbar aus seiner Lösung in wässerigen Säuren durch Alkalien ausscheiden und auf die angeführte Art reinigen.

§. 234. Die *Eigenschaften* des Daturins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Beim Fällen aus seiner sauren wässerigen Auflösung mit Alkalien scheidet es sich in weifsen Flocken aus, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klümpchen zusammenballen. Es ist geruchlos, nur im unreinen Zustande riecht es höchst widerlich narkotisch, schmeckt anfangs bitterlich, dann sehr scharf, tabakähnlich. Wirkt höchst giftig! Zeigt ähnliche Erscheinungen wie Hyoscyamin (1/3 Gran ist hinreichend, einen Sperling binnen 3 Stunden zu tödten). Die geringste Menge in's Auge gebracht, bewirkt auch sehr anhaltende *Erweiterung der Pupille!* Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark alkalisch. An der Luft ist Daturin bei gewöhnlicher Temperatur ganz unveränderlich. Es schmilzt schon bei der Kochhitze des Wassers zu einem farblosen Oel, welches zum Theil auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze verflüchtigt es sich in weifsen, fast geruchlosen Nebeln, und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig ohne Veränderung verflüchtigen. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört, und es erleidet dann ganz ähnliche Veränderungen wie Hyoscyamin. Es hat beträchtliche Sättigungscapacität, wie ein Versuch im Kleinen zeigte. — Daturin ist auch leicht zerlegbar, doch ist es stabiler als die früher abgehandelten Alkalien. An der Luft erhitzt verbrennt es mit sehr heller rufsender Flamme. Wässerige fixe Alkalien zerlegen es ebenfalls in der Wärme. Die Produkte sind den Zerlegungsprodukten von Hyoscyamin ähnlich. — In Wasser ist Daturin schwer löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 280 Theile, in der Kochhitze lösen 72 Theile Wasser

nach und nach 1 Theil Daturin, die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne dafs Daturin herauskristallisirt, nach einiger Zeit hellt sie sich wieder auf, und beim Verdampfen der Lösung erhält man das Daturin zuweilen als eine farblose firnifsartige Masse, ohne Kristallisation; erst später bilden sich an der Luft Kristalle. Iodtinktur bewirkt in der wässerigen Lösung kermesartige Verdickung, Gallustinktur fällt sie in weifsen Flocken, auch Goldauflösung fällt sie stark weifslich, Platinauflösung wirkt nicht darauf. In concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich Daturin ohne Färbung, die letztere Verbindung schwärzt sich beim Erhitzen. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf noch nicht 3 Theile; beim Verdampfen der Lösung bleibt es als ein glasartig-durchsichtiges Alkoholat (?); versetzt man aber die geistige Lösung mit Wasser, so kristallisirt es in schönen Prismen (s. o.). Auch in Aether ist es ziemlich löslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 21 Theile; beim Verdampfen bleibt Daturin anfangs als ein ähnliches durchsichtiges Aetherat (?) zurück, das aber nach einiger Zeit sich in schöne Kristalle verwandelt.

§. 235. Säuren neutralisirt Daturin vollständig und bildet damit die *Daturinsalze*, welche man durch unmittelbares Auflösen des Daturins in verdünnten Säuren und Verdampfen der Auflösung in gelinder Wärme erhält. Sie kristallisiren, so weit sie untersucht sind, leicht. (*Schwefelsaures Daturin* kristallisirt in sehr zarten, sternförmig vereinten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig.) Sie schmecken widerlich scharf und bitterlich, und wirken giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leicht löslich. Die wässerige Lösung verhält sich gegen die angezeigten Reagentien wie die wässerige Lösung des Daturins; anorganische Alkalien scheiden aus der wässerigen Lösung Daturin in fester Form aus (Unterschied von Coniin und Nicotin). In der Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Auch das Daturin verdient als Arzneimittel eingeführt zu werden, indem es eben die Vorzüge vor den bisherigen Präparaten des Stechapfels hat, als wie Hyoscyamin vor denen des Bilsenkrauts!

Stramonin. Von *H. Trommsdorff* in dem Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium*) neben Daturin aufgefunden. Er erhielt es aus dem hellen Oele, welches sich ausscheidet, wenn der geistige, mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abgezogen wird, in spiefsigen Kristallen. Sie wurden mit kaltem Aether abgewaschen, in mehr heifsem Aether gelöst, woraus sie beim Erkalten kristallisirten. Es ist weifs, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, verbrennt mit stark rufsender Flamme ohne Rückstand, bei vorsichtig geleiteter Hitze kann es fast unverändert sublimirt werden. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, Aether aber löst es etwas leichter. Auch fette und flüchtige Oele, so wie Kreosot, lösen es auf. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Iod und Schwefel wirken selbst in der Wärme nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Durch Salzsäure wird es beim Kochen zersetzt, Salpetersäure zersetzt es bei mäfsiger

Verdünnung selbst kochend nicht. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung. Wird durch Gold-, Platin-, Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioxid nicht gefällt.

Atropin (Atropium).

Das Atropin wurde in neuester Zeit von *Mein*, *Geiger* und *Hesse* dargestellt. — Es findet sich in allen Theilen des Tollkrauts (*Atropa Belladonna*) und wahrscheinlich in andern Atropaarten.

§. 236. Man erhält das Atropin am einfachsten aus der Wurzel des Tollkrauts. Frischgetrocknete Belladonnawurzeln werden gepulvert und (am besten in der Realschen Presse) mit starkem 90procentigen Alkohol erschöpft. Den geistigen Auszug versetzt man mit $^1/_{24}$ der angewendeten Wurzeln oder etwas mehr Kalkhydrat und läfst ihn unter öfterm Schütteln 24 Stunden damit in Berührung, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Schwefelsäure, so dafs diese aber etwas vorherrscht, filtrirt aufs Neue, zieht etwas über die Hälfte von dem Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit $^1/_3$ der angewendeten Menge Wurzeln Wasser, destillirt noch etwas Weingeist ab und verdampft zuletzt in einer weiten offenen Schale *bei sehr gelinder Wärme*, jedoch so schnell als möglich, bis aller Weingeist entfernt ist, filtrirt wieder und setzt das Verdampfen in gelindester Wärme fort, bis etwa $^1/_{12}$ der angewendeten Wurzeln Flüssigkeit übrig ist. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man jetzt unter beständigem Umrühren vorsichtig so lange tropfenweise eine concentrirte Lösung von einfach kohlensaurem Kali zu, bis eine schmutzig graubraune Trübung entsteht (doch nicht so viel, dafs die Flüssigkeit alkalisch reagirt), filtrirt nach einigen Stunden, und versetzt das Filtrat wieder mit concentrirter kohlensaurer Kalilösung, so lange noch Trübung entsteht; nach 12—24 Stunden bringt man das herauskristallisirte Atropin auf ein Filter, prefst es zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, trocknet es; zerreibt das unreine trockene Atropin zu feinem Pulver, bringt es mit so viel kaltem Wasser in Berührung, dafs ein Brei entsteht, prefst diesen wieder zwischen Druck- oder Löschpapier, trocknet es wieder, und löst es in seinem 5fachen Gewichte starken Alkohol. Die klare filtrirte Lösung versetzt man in kleinen Mengen mit gereinigter Blutlaugenkohle, unter tüchtigem Schütteln, bis sie nach einigen Stunden nur sehr wenig gefärbt erscheint, destillirt dann den gröfsten Theil Weingeist ab und verdampft ferner in gelinder Wärme, wo zuletzt Atropin anschiefst; oder man zieht etwa die Hälfte Weingeist ab, setzt dem Rückstand nach und nach Wasser (3—4 Theile) zu, bis eine starke milchige Flüssigkeit entsteht, erhitzt zum Kochen, wo sich alles lösen mufs, und läfst langsam erkalten; oder man gieſst die gereinigte geistige Lösung in ihr 6faches Volumen kaltes Wasser, so dafs eine stark milchige Flüssigkeit entsteht; nach 12 bis 24 Stunden kristallisirt Atropin heraus, das man alsbald

durch Filtriren von der Mutterlauge trennt und auf vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier trocknet. Hiebei hat man jedoch Verlust! Trübt sich die Flüssigkeit nicht und scheidet sich nach einigen Stunden nur wenig oder kein Atropin aus, so neutralisirt man sie alsbald mit Schwefelsäure, verdampft, zerlegt das Salz mit kohlensaurem Kali u. s. w. wie angeführt. Aus der alkalischen Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten der Filter und Kohle erhält man den Rest Atropin, wenn sie wiederholt mit Aether geschüttelt werden, so lange dieser etwas aufnimmt. Den Aether destillirt man ab, bindet das Atropin an Schwefelsäure, zerlegt die wässerige Lösung mit kohlensaurem Kali und verfährt wie vorher. — Auf gleiche Weise verfährt man mit Belladonnablättern. Oder man zieht diese mit Wasser aus, verdampft den Auszug in *gelinder Wärme* zur Extractdicke; löst dieses in Wasser und setzt so lange zu, als Trübung entsteht, filtrirt, verdampft das Filtrat bis zur dünnen Syrupdicke, versetzt es mit ¼ mit Wasser zu Milch abgeriebenem Kalkhydrat, und läfst das Gemenge einige Stunden unter öfterm tüchtigen Schütteln kalt in Berührung, setzt dann 2 Theile des angewendeten Extracts Alkohol zu, schüttelt tüchtig und versetzt hierauf das Gemenge mit 1 Theil Aether, gieſst die äther-weingeistige Lösung von dem Coagulum ab, preſst dieses und wäscht es noch mit Aetherweingeist, versetzt den Auszug noch mit 1 Theil Aether, sondert die dunkelbraune wässerige Flüssigkeit ab, sättigt die geistigätherische mit Schwefelsäure, filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelinder Wärme gröfstentheils ab, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und entfernt den Rest des Weingeistes durch Verdampfen in offenen Gefäfsen in gelindester Wärme; der aufs Neue filtrirte Rückstand wird nun noch weiter wie oben verdampft, vorsichtig mit kohlensaurem Kali bis zur Neutralität versetzt, filtrirt und das Atropin durch überschüssig zugesetztes kohlensaures Kali gefällt und auf die angegebene Art gereinigt. Auch kann man die schwefelsaure Lösung mit ätzenden Alkalien fällen, und die Flüssigkeit mit Kochsalz oder zerfallenem Glaubersalz versetzen, wo der Rest Atropin herausfällt, und wie vorher verfahren; doch erleidet man hiebei leicht Verlust! *Diese Arbeiten müssen möglichst beschleunigt und alizugroſse Wärme mufs so viel wie möglich vermieden werden, weil sonst ein grofser Theil Atropin zerlegt wird!*

Erklärung: Das Atropin ist im Tollkraut ebenfalls an Säuren gebunden, am wenigsten mit fremden Beimischungen in der Wurzel enthalten. Alkohol zieht das Atropinsalz aus, Aetzkalk zerlegt dasselbe und scheidet aufser den organischen Säuren auch andere färbende extractive Theile und bei Anwendung von Kraut auch viel Chlorophyll und Fettsäuren aus, welche mit Kalk zum Theil eine in Weingeist unlösliche Verbindung bilden. Auf Aetherzusatz scheidet sich noch mehr färbende Substanz aus, die in dem Kraut reichlicher vorhanden ist (oder sich während dem Ausziehen und Verdampfen bildet). Schwefelsäure wird zugesetzt, weil freies Atropin, besonders in Verbindung mit Alkalien (s. u.), in der Wärme leicht zer-

setzt wird, auch scheiden sich mit dem niederfallenden Gyps noch färbende Theile aus. Die gelindeste Wärme mufs beim Verdampfen darum angewendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders im unreinen Zustande, leicht eine Veränderung erleiden (s. u.). Der Zusatz von wenig kohlensaurem Kali ist nöthig zur Abscheidung einer färbenden harzähnlichen Substanz, welche der geistigen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern, und die wahrscheinlich von zerlegtem Atropin herrührt und die Kristallisation desselben hindert! Ein grofser Ueberschufs einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist nöthig, um alles Atropin so schnell als möglich fest auszuscheiden (ähnlich wirken auch andere leichtlösliche Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz), denn bei längerer Berührung desselben mit wässeriger Flüssigkeit verschwindet es wieder! Aus dem Grunde mufs die Arbeit überhaupt möglichst beschleunigt werden, und die geistige Atropinlösung mufs sich beim Vermischen mit der angemessenen Menge Wasser sogleich stark milchig trüben, denn nur so scheidet sich die gröfste Menge kristallinisch aus; bleibt alles klar, so bilden sich später nur wenige oder keine Kristalle, die bei längerm Verweilen in der Flüssigkeit wieder verschwinden, weil Atropin in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustande übergeht! (s. u.). Darum erhält man auch beim Verdampfen der Mutterlauge kein kristallisirtes Atropin, und mufs es schnell an Säuren binden oder mit Aether ausziehen.

§. 237. Die *Eigenschaften* des Atropins sind: Es kristallisirt aus seiner concentrirten heifsen wässerigen oder geistigen Lösung in büschelförmig-vereinigten, weifsen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen; aus der wässerig-geistigen Lösung erhält man es zum Theil in sehr zarten, weifsen, sehr locker zusammengehäuften Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (§. 220) sehr ähnlich. Beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung bildet es öfter eine farblos-durchsichtige, glasähnliche Masse. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig; geruchlos (im unreinen Zustande kristallisirt es nicht, ist gelblich oder bräunlich gefärbt, theils trocken, luftbeständig, theils nicht austrocknend und klebrig bleibend. In diesem Zustande hat es ebenfalls einen, dem unreinen Hyoscyamin und Daturin ähnlichen, *höchst widerlichen Geruch!*); schmeckt äufserst widerlich bitter, mit einem kratzend-scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack; wirkt höchst giftig! ohne in der Regel Starrkrampf zu erregen; es bewirkt Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh u. s. w. und tödtet langsamer als Coniin. Bewirkt aber vorzüglich *Erweiterung der Pupille!* und übertrifft hierin Hyoscyamin und wohl auch Daturin (?), denn $^1/_{1000}$ Gran ist hiezu hinreichend und gröfsere Mengen bewirken 2 — 10 Tage andauernde Erweiterung! (Bei Katzen bemerkt man hiebei anfangs auch das auffallende Kauen mit Schaumbildung am Maule, wobei sie unter Zuckungen den Kopf umherwerfen, dann erst tritt Erweiterung der Pupille ein). Es reagirt stark und bleibend alkalisch, schmilzt ungefähr beim Kochpunkte des Wassers; in stärkerer Hitze ist es ein wenig flüchtig, der gröfste Theil wird aber zerlegt. Es entwickeln sich hiebei ammoniakhaltende, zum Theil noch narkotisch giftig wirkende flüssige Produkte, und viel stickstoffhaltige, schwierig einzuäschernde Kohle bleibt. An der

Luft erhitzt verbrennt es mit heller Flamme, und die hinterlassene Kohle verschwindet bei anhaltendem Erhitzen vollständig. — Das Atropin ist sehr leicht zerlegbar (die Veränderung, welche es durch Hitze erleidet, s. o.). Besonders wirken auch *fixe anorganische Alkalien* zerlegend darauf! Sie zerlegen es im wässerigen Zustande langsam in der Kälte, weit schneller in der Wärme. Selbst Wasser wirkt verändernd auf Atropin, während Säuren es nicht oder nur langsam zerlegen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blafsgelber Farbe auf, beim Erhitzen wird die Mischung orange, dann entfärbt sie sich, es entwickeln sich nur wenige rothe Dämpfe und die farblose Auflösung wird durch Gallustinktur stark gefällt, wirkt aber nur wenig auf das Katzenauge. Chlor wirkt auch nur wenig verändernd auf Atropin, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die gröfstentheils salzsaures Atropin ist; concentrirte Schwefelsäure löst Atropin in der Kälte ohne Färbung auf, beim Erhitzen wird die Mischung erst roth, dann schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure. Wässerige fixe Alkalien entwickeln besonders in der Wärme Ammoniak, und es bleibt eine braune harzähnliche bittere Masse zurück. Daher beim Fällen des Atropins durch Alkalien alle Wärme zu vermeiden ist; selbst in der Kälte bewirken sie, obschon langsam, diese Zerlegung, und man mufs darum die Arbeit möglichst beschleunigen. — In Wasser ist Atropin nur wenig löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 200 Theile (bei einem frühern Versuch erforderte 1 Th. Atropin gegen 500 Th. Wasser). In der Hitze nehmen 54 Theile Wasser 1 Theil Atropin auf, ohne dafs beim Erkalten etwas herauskristallisirt, aber beim anhaltenden Kochen lösen 30 Theile Wasser 1 Theil Atropin, beim Erkalten schiefst jetzt ein grofser Theil Atropin in schönen Kristallen an. Beim Verdampfen der von den Kristallen abgegossenen Flüssigkeit erhält man aber kein kristallisirtes Atropin mehr! und läfst man die wässerige oder wässerig-weingeistige Lösung, woraus Atropin herauskristallisirt ist, mit den Kristallen stehen, so verschwinden diese wieder, die Flüssigkeit wird gelb und beim Verdampfen derselben erhält man gelbliches unkristallisirbares Atropin von widerlichem Geruch, aber noch stark alkalischer Reaction, welches sich in jedem Verhältnifs mit Wasser vermischen läfst! Aus der concentrirten Lösung fällen aber kohlensaure Alkalien im Ueberschufs theils öliges, theils festes kristallisirbares Atropin. Aetzammoniak und wässerige kohlensaure fixe Alkalien scheinen nicht mehr verändernd auf Atropin zu wirken, als reines Wasser, und letztere scheiden im concentrirten Zustande, überschüssig zugesetzt, am meisten festes aus einer Atropinsalzlösung aus, daher diese zur Darstellung des Atropins vorzüglich geeignet sind. Das Atropin zeigt übrigens keine Affinität zu den anorganischen Alkalien. Iodtinktur bewirkt in kalter wässeriger Atropinlösung kermesartige Färbung und Verdunkelung, Gallustinktur fällt sie so stark, dafs ein fast festes weifsliches Coagulum entsteht, Goldauflösung fällt sie ebenfalls stark weifslich, Platinauflösung fällt sie nicht. — In Weingeist ist es sehr leichtlöslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur 1½ Theile absoluten Alkohol; in der Hitze mischt es sich in jedem Verhältnifs damit, beim Erkalten und Verdampfen der alkoholischen Lösung kristallisirt es

zum Theil heraus, zum Theil bildet es damit ein dickliches, gallertartiges, wasserhell-durchsichtiges, kristallinisches Alkoholat. — In Aether ist es weniger löslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 25 Theile (bei einem frühern Versuch löste sich nur $\frac{1}{65}$), in der Kochhitze ungefähr 6 Theile; in verschlossenen Gefäfsen erstarrt die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem wasserhellen gelatinösen Aetherat; an der Luft verdampft hinterläfst Aether das Atropin zum Theil kristallisirt zurück. Die geistigen und ätherischen Lösungen des Atropins entwickeln beim Verdampfen an der Luft, besonders gegen Ende, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins, was auf eine theilweise Veränderung desselben hindeutet.

§. 238. Mit Säuren verbindet sich Atropin zu meistens kristallisirbaren neutralen *Atropinsalzen*, welche man durch unmittelbares Sättigen der verdünnten Säuren mit Atropin erhält. Sie zeichnen sich sämmtlich durch den widerlich bittern und scharfen Geschmack des Atropins aus und wirken giftig. Im reinsten Zustande sind sie geruchlos. Die unreinen verbreiten noch schwach den widerlichen Geruch des unreinen Atropins. Sie sind meistens luftbeständig und erleiden im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Meistens sind sie leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch löslich in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Ihre wässerigen Lösungen verändern sich in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich. Aber in der Wärme werden sie zum Theil zerlegt (jedoch um so weniger, je reiner sie sind). Sie färben sich schon bei der Kochhitze des Wassers und es bilden sich Ammoniaksalze (daher bei Bereitung des Atropins das Verdampfen der Salzlösung in gelindester Wärme vorzunehmen ist, sonst erleidet man beträchtlichen Verlust!). Iodtinktur verdickt die wässerige Lösung der Atropinsalze mit Kermesfarbe, Goldauflösung bewirkt einen citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit kristallinisch wird, Platinauflösung fällt sie gelblichweifs, Gallustinktur fällt sie in dichten weifslichen Flocken. Anorganische Alkalien scheiden aus der concentrirten wässerigen Lösung reiner Atropinsalze festes Atropin aus. Bei längerer Einwirkung überschüssiger fixer wässeriger Alkalien wird aber das ausgeschiedene Atropin langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zerlegt (s. o.). Auch Thierkohle wirkt leicht zerlegend auf die wässerige Lösung der Atropinsalze, daher bei der Reinigung derselben mit Thierkohle ein Ueberschufs und allzulange Berührung mit derselben wohl zu vermeiden ist! (s. Bereitung §. 236). — Bis jetzt wurden dargestellt:

Salpetersaures Atropin. Dieses trocknet in gelinder Wärme zu einer festen farblosdurchsichtigen Masse aus, die nichts Kristallinisches zeigt, an der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht.

Salzsaures Atropin kristallisirt in zarten büschelförmig-vereinigten, glänzendweifsen Nadeln, die luftbeständig und in Wasser und Weingeist leichtlöslich sind.

Schwefelsaures Atropin kristallisirt leicht in sternförmig- oder büschelförmig-gruppirten, farblosen, zarten Nadeln, von schönem Atlasglanz; ist luftbeständig und leichtlöslich.

Weinsteinsaures Atropin trocknet in der Wärme zu einer farblos-durchsichtigen Masse aus, die an der Luft feucht und klebrig wird.

Essigsaures Atropin kristallisirt in sternförmig-gruppirten, zarten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig und leicht löslich. Beim wiederholten Lösen und Verdampfen entweicht aber etwas Essigsäure.

Anwendung: Bis jetzt hat man noch keine arzneiliche Anwendung von Atropin und dessen Salzen gemacht. Sie verdienen es aber, und zwar aufser reinem Atropin in Wasser oder Weingeist gelöst, das leicht kristallisirbare salzsaure und schwefelsaure Atropin. Wegen der leichten Zerlegbarkeit der wässerigen Lösung darf man diese nie vorräthig halten, sondern mufs sie immer beim Verschreiben frisch bereiten.

Solanin (Solanium).

Desfosses entdeckte dieses organische Alkali 1821; *Biltz* erhielt jedoch nach der von *Desfosses* angegebenen Methode (s. u.) kein Solanin. In neuerer Zeit stellte es indessen *Otto* rein dar; auch *Henry* erhielt ein ziemlich reines (?) Alkali. — Es findet sich im Nachtschatten (*Solanum nigrum*), der Kartoffelpflanze (*Solanum tuberosum*), nach *Otto* besonders in den Keimen von alten, in Kellern u. s. w. aufbewahrten Kartoffeln, in Bittersüfs (?) (*Solanum Dulcamara*), wollkrautblätterigem Nachtschatten (*Solanum verbascifolium*) und wohl noch andern Solanumarten.

§. 239. Nach *Reuling* werden zur Darstellung des Solanins die getrockneten, nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die saure Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und mit Aetzammoniak gefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit Aetzammoniak ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist, sodann in siedendem Weingeist gelöst, wo nach dem Erkalten das Solanin kristallisirt. Es geschieht zuweilen, dafs der Weingeist, womit man den rohen Solaninniederschlag ausgekocht hat, nach dem Erkalten keine Kristalle liefert, sondern zu einer Gallerte erstarrt, die zu einer hornartigen Masse austrocknet; in diesem Fall beruht diefs auf der Gegenwart eines nicht näher bekannten Körpers, der durch Behandlung mit Alkalien (Ammoniak, Kalilauge etc.) hinweggenommen werden kann. Nach *Otto* werden die weifsen Keime ausgewachsener Kartoffeln zerkleinert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der Auszug mit essigsaurem Bleioxid versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, worauf man filtrirt. Das fast farblose Filtrat versetzt man mit überschüssiger Kalkmilch, wäscht den Niederschlag und zieht ihn mit 80procentigem Alkohol aus, verdampft und reinigt das erhaltene Solanin durch wiederholtes Lösen in Weingeist, Filtriren und Verdampfen des Filtrats. Aus dem Kraut und unreifen Früchten der Kartoffelpflanze erhält man es wohl auf dieselbe Art, oder es wird wie Atropin erhalten (?). — *Desfosses* erhielt es aus dem Saft der Nachtschattenbeeren, durch Fällen desselben mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und freiwilliges Verdunsten des Filtrats. — *Payen* und *Chevallier* zogen die Beeren von Solanum verbascifolium mit Weingeist aus, verdampften den Auszug, behandelten den Rückstand mit Wasser, versetzten das wässerige Filtrat mit Magnesia, zogen den ge-

waschenen Niederschlag mit Weingeist aus, entfärbten den Auszug mit Thierkohle und verdampften das Filtrat. — *Henry* zieht die gepulverten Bittersüfsstengel mit Weingeist von 0,865 spec. Gew., der mit $^1/_{34}$ Schwefelsäure angesäuert wurde, (wohl am besten in der Realschen Presse) aus, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalkhydrat, schüttelt tüchtig, filtrirt nach einiger Zeit, zieht den Weingeist von dem Filtrat ab, wäscht den trockenen Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit sehr verdünnter wässeriger Schwefelsäure, so lange diese etwas aufnimmt, versetzt die Lösung mit überschüssigem Aetzammoniak, wo Solanin als ein gallertartiger Niederschlag sich ausscheidet, das er mit kaltem Wasser wascht, dann in Alkohol löst und verdampft. Ist das Solanin noch nicht rein, so behandelt man es wiederholt mit Alkohol, Kalk u. s. w. Vorsichtige Behandlung der geistigen Lösung mit Blutlaugenkohle möchte wohl eher ein ganz reines Produkt geben.

§. 240. Die *Eigenschaften* des Solanins sind: Eine gesättigte heifse weingeistige Lösung des Solanins erstarrt zu einer aus blendend weifsen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen, platten vierseitigen Prismen bestehenden Masse (*Reuling*). Nach *Otto's* Methode erhält man ein weifses perlmutterglänzendes Pulver. (*Payen* und *Chevallier* wollen es in kleinen rectangulären Säulchen erhalten haben?) Das aus Bittersüfs (nach *Henry*) erhaltene ist eine grünliche oder bräunliche, leicht zerreibliche Masse, die ein schmutzig gelblichweifses Pulver giebt, (ist wohl noch unrein). Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt ekelhaft bitterlich und anhaltend kratzend scharf, nach rohen Kartoffeln. Das aus Bittersüfs erhaltene hat zugleich den reizenden Nachgeschmack von Bittersüfs; wirkt narkotisch giftig, nach *Otto* auffallend lähmend auf die hintern Extremitäten, bewirkt, aufs Auge gestrichen, keine Erweiterung der Pupille; reagirt sehr schwach alkalisch; schmilzt nicht ohne Zerlegung. Das nach *Henry* erhaltene schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, welche, mit Alkohol befeuchtet, weifs und pulverig wird; nicht flüchtig, durch Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation sauer reagirende, wenig nach thierischen Theilen riechende Dämpfe. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Schmelzen und Aufblähen mit heller Flamme. Concentrirte Salpetersäure löst das nach *Otto* bereitete Solanin ohne Färbung auf, das *Henry'sche* färbt sie grünlich, dann gelb und zuletzt blafs rosenroth; concentrirte Schwefelsäure färbt beide braun, dann violettroth. — In Wasser ist Solanin sehr wenig löslich, die Lösung schäumt stark beim Schütteln, reagirt aber fast gar nicht alkalisch, auch Gallustinktur trübt sie nicht. Das *Henry'sche* verbindet sich auch mit Wasser zu einem weifsen gallertartigen Hydrat (s. o.). In Weingeist ist das aus Kartoffelkeimen bereitete etwas langsam löslich, das *Henry'sche* etwas leichter, beide Lösungen reagiren schwach alkalisch; in Aether sind beide Arten unlöslich oder kaum löslich. — Zu Säuren zeigen beide weit geringere Affinität als die abgehandelten organischen Alkalien, sie neutralisiren sie

schwieriger. Die *Solaninsalze* sind meistens unkristallisirbar. Doch efflorescirt schwefelsaures Solanin nach *Otto* beim Verdunsten der Lösung in blumenkohlähnlichen Auswüchsen. (*Payen* und *Chevallier* wollen es auch in kristallinischen Rinden erhalten haben.) Sie sind geruchlos und schmecken widerlich bitterlich und anhaltend kratzend-scharf, wirken narkotisch giftig. Sie sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Gallustinktur flockig gefällt, sie geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Bis jetzt sind die Solaninsalze noch wenig untersucht.

Das Solanin der Kartoffeln und das Solanin von Bittersüfs sind vielleicht verschiedene Alkalien, was weitere Versuche entscheiden müssen.

Anwendung: Bis jetzt wurde Solanin noch nicht als Arzneimittel benutzt. Es macht aber den wirksamen Bestandtheil der giftigen Solanumarten aus.

Veratrin (Veratrium).

Synonyme: Sabadillin.

Meifsner entdeckte dieses Alkali 1818; *Pelletier* und *Caventou* erhielten dasselbe 1819 ebenfalls. — Es findet sich in den Sabadillsamen (von *Veratrum officinale Schlecht.*) und den übrigen Veratrumarten.

§. 241. Man bereitet das Veratrin aus den von den Hülsen befreiten und gepulverten Sabadillsamen nach *Henry* ganz auf gleiche Weise wie das Solanin aus Bittersüfs (§. 239). Das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene weifse Pulver ist aber noch nicht rein. Man behandelt es mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt (es bleibt meistens eine dunkelbraune, extractartige, sehr bittere, nicht merklich alkalisch reagirende, in Wasser schwierig und theilweise, in Weingeist leicht lösliche, in Aether unlösliche Masse oder braune Flocken zurück), und destillirt den Aether ab, oder gielst die Lösung auf Wasser und überläfst sie der freiwilligen Verdunstung. — Oder man zieht die Samen wiederholt kochend mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus, verdampft die Auszüge zur Syrupdicke, setzt so lange Salzsäure zu, als Trübung entsteht, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure auf, und fällt die Lösung mit *Ammoniak; Merck.* Den gewaschenen Niederschlag reinigt man nöthigen Falls mit Aether wie oben angeführt. — *Vasma* zieht Sabadillsamen mit verdünnter Schwefelsäure aus (1 Unze Säure auf 1 Pfund Samen), neutralisirt die weingelbe Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron, dampft zur Extractdicke ab und behandelt das noch warme Extract mit Alkohol. Die weingeistige Auflösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und diese Lösung so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Durch wiederholte Auflösung in verdünnter Säure und Fällung mit Alkali wird es

reiner erhalten. (10 Pfund Samen geben auf diese Weise 3—4 Drachmen Veratrin.)

§. 242. Das auf die beschriebenen Methoden dargestellte *Veratrin* stellt ein weifses oder grünlichweifses, seidenglänzendes, unter dem Microscop kristallinisches Pulver dar, welches aus seiner Auflösung in Aether, wenn sie auf Wasser verdunstet, in glänzenden durchsichtigen oder durchscheinenden Lamellen zurückbleibt. *) Das Veratrin ist geruchlos, aber die geringste Menge Staub in die Nase gebracht verursacht das heftigste, anhaltendste Niesen, mit Kopfweh und Uebelkeit; es schmeckt brennend scharf, ist sehr giftig, erregt innerlich genommen in kleinen Dosen Erbrechen und Purgiren ($\frac{1}{16}$ Gran tödtete eine junge Katze binnen 10 Minuten); es schmilzt leicht in gelinder Wärme, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit hochroth, später gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelb, dann blutroth, später violett. Unlöslich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leichtlöslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösungen bläuen rothes Lackmuspapier und färben rothes Dahlienpapier grün.

Nach einer spätern Angabe von *Couerbe* enthalten die Sabadillsamen zwei organische Basen, von denen die eine, welche er *Sabadillin* nennt, in kochendem Wasser löslich ist; er bediente sich zur Darstellung und Scheidung der folgenden Methode. Man zieht die Sabadillsamen mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab, löst das erhaltene Extract in verdünnter Schwefelsäure, digerirt mit Blutkohle und fällt die Lösung durch Alkali (1 Pfund Samen giebt 72 Gran Niederschlag). Der erhaltene Niederschlag besteht aus Veratrin, einer zweiten Pflanzenbasis: dem Sabadillin, welches kristallisirt erhalten werden kann, und einer dritten, nicht kristallisirbaren. Aufserdem sind darin noch zwei nicht basische Substanzen enthalten. Um das Veratrin rein darzustellen, wird der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und so lange Salpetersäure zugesetzt, als dadurch noch ein schwarzer, pechartiger Niederschlag entsteht. Diese Substanz ist nicht untersucht. Die filtrirte Lösung wird durch sehr verdünnte Kalilauge gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und in wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei Veratrin und eine nicht basische Substanz ungelöst zurückbleiben, während Sabadillin und die andere Basis von dem Wasser aufgenommen werden. Aus dem unlöslichen Rückstand

*) *Merck* erhielt aus einer alkoholischen bedeckten Lösung des nach seiner Methode dargestellten Veratrins beim Verdampfen an der Luft mehrere Linien lange rhombische Säulen, von denen er mir eine kleine Quantität zur Untersuchung mittheilte; sie waren vollkommen farblos, durchsichtig, glasglänzend, unlöslich in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, von alkalischer Reaction, in der Wärme undurchsichtig werdend, in höherer Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzend; bei fortgesetzter Erhitzung trat Zersetzung ein ohne Zeichen von Sublimation; sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, leicht in warmer verdünnter Essigsäure, diese Auflösung gab mit Ammoniak einen weifsen kristallinischen Niederschlag; ihre verdünnte salzsaure Auflösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt, die concentrirte giebt einen gelben kristallinischen Niederschlag.

zieht man durch Aether das Veratrin aus. Bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als eine farblose, harzartige, spröde, bei 115° schmelzende, nicht kristallinische Masse zurück, die in ihren übrigen Eigenschaften mit dem nach andern Methoden dargestellten Veratrin übereinkommt.

Die Salze des Veratrins haben einen schwachen, brennenden Geschmack, reagiren neutral. Das reine salzsaure Veratrin kristallisirt in kurzen, in Wasser und Alkohol leichtlöslichen Nadeln. Auf 1 Aeq. Salzsäure enthält dieses Salz 3418,554 Veratrin (*Couerbe*). Das schwefelsaure Salz wird erhalten durch Auflösung von Veratrin in warmer verdünnter Schwefelsäure. Beim Verdunsten kristallisirt es in langen vierseitigen Nadeln, die 2 At. Kristallwasser enthalten, was beim Schmelzen fortgeht. 100 Veratrin sind darin mit 14,66 Schwefelsäure verbunden (*Couerbe*).

Sabadillin.

Es wurde von *Couerbe* auf die beim Veratrin angegebene Weise abgeschieden, indem das mit Alkali gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin sich das *Sabadillin* löst. Beim Erkalten kristallisirt es fast vollständig heraus in schwach röthlich gefärbten, sternförmig zusammengruppirten, sechsseitigen Prismen. Im reinen Zustande ist es farblos, von höchst scharfem Geschmack. Bei 200° schmilzt es zu einer harzähnlichen Masse, wobei es 9,53 p. c. Wasser verliert; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. In kochendem Wasser ist es löslich, in kaltem nur sehr wenig. Auch von Alkohol wird es leicht gelöst, kann aber daraus nicht kristallisirt erhalten werden. Von Aether wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch und bildet mit den Säuren meist kristallisirende Salze. Durch starke Säuren wird es zersetzt. 100 Th. Sabadillin sättigen 19 Th. Schwefelsäure. Nach der Analyse des schwefelsauren Salzes ist das Atomgewicht = 2637,68.

Wird die Flüssigkeit, aus der das Sabadillin kristallisirt ist, abgedampft, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die zu einer rothbraunen, harzähnlichen, spröden Substanz erstarren. *Couerbe* nannte sie *Resinigomme*, später *Monohydrate de Sabadillin*. Es ist in Wasser löslich, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali abgeschieden wird. In Alkohol ist es löslich, aber unlöslich in Aether. *Couerbe* giebt dafür die Formel $C_{20}\,H_{28}\,N_2\,O_6$, wonach es von dem geschmolzenen Sabadillin nur durch den Gehalt von 1 At. Wasser verschieden wäre, dieses läfst sich aber durch Schmelzen nicht entfernen. Die Verbindungen mit den Säuren sind durchaus von denen der beiden andern Basen verschieden.

Die in Aether unlösliche, bei der Reinigung des Veratrins zurückbleibende Substanz ist braun, hart, harzähnlich, löslich in Alkohol und Säuren, ohne dafs jedoch letztere davon neutralisirt werden. Nach einer Analyse sind die Elemente in folgendem Verhältnifs darin enthalten: $C_{14}\,H_{18}\,N\,O_3$. — *E. Simon* behauptet, dafs *Couerbe's* Sabadillin nichts anderes als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin sey. Wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure löse, so könne man durch Ammoniak reines Veratrin fällen.

Colchicin (Colchicium).

Dieses organische Alkali wurde von *Pelletier* und *Caventou* mit Veratrin zusammengeworfen; *Geiger* und *Hesse* zeigten in neuester Zeit dessen Eigenthümlichkeit. — Es findet sich in allen Theilen der Zeitlose (*Colchicum autumnale*) und wohl in allen übrigen Colchicumarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 243. Man erhält das Colchicin auf die bei Daturin angeführte Weise, durch Ausziehen der zerstofsenen Samen mit mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol in der Wärme, Versetzen des Auszugs mit Kalk, Saturiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Entfernen des Weingeistes wie angeführt. Die concentrirte wässerige Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem kohlensauren Kali, preſst den Niederschlag zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, löst den trockenen Rückstand in absolutem Alkohol, behandelt die filtrirte Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie entfärbt ist, und verdampft das Filtrat in gelindester Wärme. Ist das Alkali nicht rein, so mufs es wiederholt in absolutem Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt werden; oder man bindet es an eine wässerige Säure, Schwefelsäure, zerlegt die Lösung mit überschüssigem Aetzkalk, zieht das Colchicin mit Aether aus; destillirt den Aether vom Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf, behandelt ihn, wenn er nicht farblos ist, nochmals mit Blutlaugenkohle, filtrirt, versetzt das Filtrat mit etwas Wasser und verdampft in gelinder Wärme. — Auf ähnliche Art wird Colchicin aus den Blumen und der im Juli gegrabenen frischen Wurzel erhalten.

Erklärung wie bei Daturin, Veratrin und andern Alkalien. Wegen der leichten Löslichkeit des Colchicins in Wasser läfst es sich nicht so leicht ohne bedeutenden Verlust durch blofses Fällen wie Veratrin rein darstellen, und mufs darum auf angeführte Art gereinigt werden.

§. 244. Die *Eigenschaften* des Colchicins sind: Es krystallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung bleibt es zum Theil als eine durchsichtige firnifsartige Masse zurück; ist geruchlos, der Staub erregt auch *nicht* so Niesen wie Veratrin; schmeckt sehr bitter, hintennach anhaltend kratzend scharf, jedoch *nicht* brennend wie Veratrin. Wirkt in sehr geringen Dosen heftig Erbrechen und Purgiren erregend, leicht giftig, selbst tödtlich! ($^1/_{16}$ Gran war hinreichend, eine junge Katze unter kolikartigen krampfhaften Krümmungen, Erbrechen und Purgiren, binnen 12 Stunden zu tödten!). Reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier. Ist luftbeständig, schmilzt leicht in gelinder Wärme, in stärkerer Hitze wird es zerstört und verhält sich dem Veratrin ähnlich. An der Luft erhitzt brennt es mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer schwierig völlig zu verbrennenden Kohle. *Concentrirte Salpetersäure färbt es dunkel violett* oder *blau, die Farbe geht schnell in Olivengrün* und *Gelb* über, *concentrirte Schwefelsäure* färbt es *gelbbraun, nicht* violett (Unterschiede von Veratrin). — In Wasser ist Colchicin ziemlich leichtlöslich (Unterschied von Veratrin); die verdünnte Lösung wird durch Iodtinktur schnell mit schöner Kermesfarbe verdickt, Platinauflösung fällt sie gelb, und Gallustinktur stark in weifsen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch in Aether ist es löslich. — Säuren neutralisirt Colchicin vollständig und zeigt dabei, ob-

gleich es nur wenig alkalisch reagirt (s. o.), eine nicht unbeträchtliche Sättigungscapacität. Die *Colchicinsalze* sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig (wie *schwefelsaures* Colchicin), schmecken äufserst bitter, dann kratzend; wirken wie das Colchicin. Sie sind sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist; die wässerige Lösung verhält sich gegen Iodtinktur und Gallustinktur wie die wässerige Lösung des reinen Colchicins, Platinauflösung fällt sie aber nicht; anorganische Alkalien schlagen aus der concentrirten Lösung festes Colchicin nieder, die verdünnten trüben sie nicht (Unterschied von den Veratrinsalzen).

Anwendung: Bis jetzt wurde Colchicin nicht als Arzneimittel gebraucht. Es verdient aber die Beachtung der Aerzte in hohem Grade, da es weit sicherere Dosenbestimmung gewährt, als alle bisherigen Präparate der Zeitlose.

Aconitin (Aconitium).

Ist in neuester Zeit von *Hesse* entdeckt. — Findet sich in *Aconitum Napellus L.* und wohl allen übrigen *scharfen* Arten von Aconitum.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 245. Man erhält das Aconitin auf ähnliche Art wie die vorhergehenden Alkalien. Entweder aus dem Saft der frischen Blätter ähnlich wie Hyoscyamin u. s. w., oder aus getrockneten *scharfen* Blättern durch Ausziehen derselben mit Weingeist in der Realschen Presse, Versetzen des Auszugs mit Kalkhydrat, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Schwefelsäure, wieder Filtriren, Abziehen des gröfsten Theils von Weingeist, Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Entfernen des letzten Restes Weingeist durch Verdunsten in gelindester Wärme, Hinstellen in die Kälte, wieder Filtriren und Zerlegen des klaren Filtrats mit kohlensaurem Kali, Pressen des Niederschlags zwischen Druckpapier, Auflösen desselben in absolutem Alkohol, Behandeln der Lösung mit Blutlaugenkohle und Verdampfen des mit etwas Wasser versetzten Filtrats. Ist das Aconitin noch nicht farblos, so reinigt man es wie Colchicin durch Binden an wässerige Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Aconitins mit überschüssigem Aetzkalk, Ausziehen des Aconitins mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen des Rückstandes mit Weingeist und Verdampfen der mit etwas Wasser versetzten geistigen Lösung. — Aus dem Samen erhält man es wohl einfacher und in reichlicherer Menge?

Erklärung, wie bei Colchicin u. s. w.

§. 246. Die *Eigenschaften* des Aconitins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung beim Verdampfen zum Theil in weifsen Körnchen, häufig bleibt es aber als eine farblosdurchsichtige glasglänzende, völlig trocken brüchige Masse zurück; ist geruchlos, schmeckt bitter, dann anhaltend

scharf und kratzend. Hat aber bei weitem nicht die brennende, mehrere Stunden andauernde Schärfe des Krauts! Nur unreines, noch bräunlich gefärbtes, schmeckt zum Theil sehr brennend scharf. (Diese brennende Schärfe scheint ihm nicht wesentlich anzugehören, sondern von einem dem Anemonin ähnlichen flüchtigen Stoff herzurühren, der ihm innig anhängt.) Wirkt äufserst giftig! $\frac{1}{50}$ Gran ist hinreichend, einen Sperling in einigen Minuten zu tödten, und $\frac{1}{10}$ Gran tödtet ihn blitzähnlich. Starrkrampf, wie bei Coniin, zeigt sich hiebei nicht. Das wenig scharfe wirkt eben so giftig, als dasjenige, welchem noch viele Schärfe anhängt. Aeufserlich auf's Auge gebracht, bewirkt es kurze Zeit Erweiterung der Pupille. Es reagirt (im feuchten Zustande) beträchtlich und bleibend alkalisch; ist luftbeständig, sehr leicht schmelzbar, nicht flüchtig. Liefert in trockener Destillation ammoniakhaltende Dämpfe. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es rasch mit heller rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Rauchende Salpetersäure löst es ohne Färbung auf; Vitriolöl färbt es erst gelblich, dann schmutzig violettroth. — In Wasser ist Aconitin schwerlöslich, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es ungefähr 150 und in der Kochhitze gegen 50 Theile, die concentrirte Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. Iodtinktur bewirkt in der verdünnten Lösung Verdickung mit Kermesfarbe, Goldchlorid starke weifsliche Trübung und später Bildung gelber körniger Kriställchen. Platinauflösung fällt sie nicht, Gallustinktur fällt sie stark in weifslichen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch löslich in Aether. — Säuren neutralisirt Aconitin vollständig und bildet damit die *Aconitinsalze*. Diese sind, so weit sie untersucht sind, unkristallisirbar, trocknen zu einer gummiartigen Masse aus, schmecken bitter und scharf, wirken sehr giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leichtlöslich. Die wässerige Lösung verhält sich gegen die genannten Reagentien wie die wässerige Lösung des Aconitins; anorganische Alkalien schlagen daraus Aconitin als ein weifses Pulver oder in weifsen Flocken nieder. Durch Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Aconitin verdient in mancher Hinsicht den bisherigen, oft höchst unsichern Präparaten von Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will.

Delphinin (Delphininum).

1819 von *Brandes, Lassaigne* und *Feneulle* entdeckt. — Es findet sich in den Stephanskörnern (*Delphinium Staphisagria*).

Nach *Couerbe* erhält man das Delphinin sehr rein durch Ausziehen der grauen und bräunlichen, nicht der schwarzen Samen, denn diese enthalten fast nichts davon, mit Alkohol. Dieser wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali gefällt, der Niederschlag getrocknet, in Alkohol gelöst, mit Blutkohle digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit verdampft. Ein Pfund giebt 55—60 Gran solchen Delphinins. Man löst es dann in verdünnter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt und die Flüssigkeit entfärbt wird. Nach 24 Stunden kann man die Flüssigkeit klar abgiefsen. Durch verdünnte Kalilösung wird sie

gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und abgedampft. Es bleibt eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalisch reagirende Masse zurück, die man mit Wasser abspült, um etwa anhängenden Salpeter zu entfernen. Hierauf behandelt man sie mit Aether, wodurch das *Delphinin* gelöst wird und eine andere, von *Couerbe Staphisain* genannte Substanz zurückbleibt. So dargestellt ist das Delphinin schwach gelblich, harzähnlich, als Pulver fast weifs, von brennendem, sehr anhaltendem Geschmack, nicht kristallisirbar. Es schmilzt bei 120°, ist nicht flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur greift Chlor es nicht an, bei 150° aber färbt es sich damit grün, dann dunkelbraun unter Entwickelung von Salzsäure, wobei nur der Wasserstoffgehalt sich ändert, die relativen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff aber unverändert bleiben. Die braune Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen sich der Kohlenstoff zum Stickstoff wie 15:1 verhält. 150 Th. Delphinin nehmen 20 Th. salzsaures Gas auf, hiernach ist sein Atomgewicht 2627,8.

Das Delphinin bildet mit den Säuren vollkommen neutrale, aber nicht genau untersuchte Salze. Die schwefelsaure und essigsaure Verbindung trocknen zu gummiähnlichen Körpern ein, die salpetersaure und salzsaure geben zerfliefsliche Salzmassen, das oxalsaure Salz bildet weifse Blättchen.

Das *Staphisain* ist ein fester, nicht kristallisirbarer, schwach gelblicher, bei 200° schmelzender Körper, der, obwohl fast unlöslich in Wasser, diesem einen scharfen Geschmack ertheilt, sich in Säuren löst, ohne sie zu neutralisiren. Salpetersäure verharzt es in der Wärme. Chlor zersetzt es bei 150° und zerstört seinen scharfen Geschmack. Nach einer Analyse soll es bestehen aus 73,56 Kohlenstoff, 8,71 Wasserstoff, 5,78 Stickstoff, 11,94 Sauerstoff, was dem Verhältnifs $C_{16}\,H_{25}\,N\,O_2$ entspricht. *Berzelius* hält es für wahrscheinlich, dafs es nur mit einer fremden Materie verunreinigtes Delphinin sey.

In den übrigen *Ranunculaceen*, welche neben Schärfe auch noch narkotisch giftige Eigenschaften zeigen, möchte ein ähnliches organisches Alkali enthalten seyn. — Die wirksame Substanz der rein scharfen Pflanzen aus dieser Familie ist flüchtiger *öl-* und *camphorartiger* Natur (vergl. *Pulsatillencamphor* S. 464).

Emetin (Emetium).

Das Emetin wurde 1817 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt, jedoch erst 1820 im reinen Zustande dargestellt. Es findet sich in mehreren im Handel vorkommenden Sorten von Ipecacuanha (von *Callicona* oder *Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica, Richardia scabra* u. a.).

§. 247. Man erhält das Emetin im unreinen Zustande, d. h. mit Säure und Farbstoff verbunden, durch Ausziehen der zerstofsenen Wurzel mit kochendem Wasser, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Digeriren des Rückstandes mit Alkohol, Filtriren der weingeistigen Lösung, Abdestilliren der gröfsten Menge des Alkohols und Verdampfen zur Trockne. So dargestellt bildet es eine feste durchscheinende Masse mit glänzendem muschligem Bruch, die sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, geruchlos ist, sehr scharf bitter ekelerregend schmeckt und von Wasser sowohl wie von Alkohol leicht gelöst wird. Hieraus erhält man das reine Emetin am besten nach *Merck*. indem man es in 4 Th. Wasser löst, welches mit etwas Salzsäure angesäuert ist; diese Lösung wird, so lange ein Niederschlag entsteht, mit Sublimatlösung versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird mit *kaltem* Wasser gut

ausgewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelbarium gefällt, filtrirt, der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden; die Flüssigkeit wird mit mehr Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis aller Weingeist verjagt ist. Alsdann wird das Emetin durch Aetzammoniak niedergeschlagen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, wo man es vollkommen rein erhält. — Auch kann man die wässerige Lösung des unreinen Emetins mit essigsaurem Bleioxid versetzen, um die färbenden Theile zu entfernen, das Filtrat mit Hydrothionsäure behandeln, aufs Neue filtriren, mit überschüssiger reiner Magnesia digeriren, das mit sehr kaltem Wasser gewaschene Unlösliche trocknen, mit Weingeist ausziehen, den Auszug verdampfen, mit einer wässerigen Säure auflösen, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandeln, filtriren, das Filtrat durch Abdampfen ziemlich stark concentriren, mit Ammoniak, Kali oder Magnesia fällen, den Niederschlag waschen und trocknen, oder den magnesiahaltigen Niederschlag nochmals mit Weingeist ausziehen, und das Filtrat verdampfen. Durch wiederholtes Lösen in Säuren, Behandeln der Lösung mit kalkfreier Thierkohle, und Fällen der *concentrirten* Lösung wie angezeigt reinigt man es ferner. Doch gelingt diese Methode nicht so gut.

Das reine Emetin ist ein weifses Pulver, luftbeständig, geruchlos und fast geschmacklos. Es reagirt deutlich alkalisch. Es ist wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in warmem Wasser. Von Alkohol wird es leicht gelöst, aber fast nicht von Aether, Oelen und kaustischer alkalischer Lauge. Es schmilzt schon unter 50°. Mit concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben harzartigen, bitteren Stoff und hierauf in Oxalsäure zersetzt. Das Emetin neutralisirt die Säuren, bildet aber damit meistens unkristallisirbare Verbindungen; nur die sauren Salze können zum Theil kristallisirt erhalten werden. Sie sind meist leichtlöslich in Wasser, schmecken scharf und bitter. Durch Goldchlorid, Platinchlorid und Iodkalium werden sie braun, durch Sublimat in weifsen Flocken gefällt. Gallustinktur bildet damit eine unlösliche grauweifse Verbindung und wird daher als Gegenmittel gegen die giftige Wirkung des Emetins benutzt. Schon $^1/_{16}$ dieses wirkt brechenerregend, 2—4 Gran giftig.

In Frankreich wird unter dem Namen *Emétine colorée* ein unreines, leicht zerfliefsliches, braunes Emetin als Medikament angewendet. Es wird erhalten durch Ausziehen der Brechwurzel mit Alkohol, Verdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Sättigen der freien Säure durch kohlensaure Magnesia und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne.

Chiococcin. — Von *Chiococca racemosa* erhielt *Brandes* durch Behandeln des geistigen Auszugs mit Wasser, Versetzen des Filtats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Auflösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des von dem anfangs niedergefallenen Pulver getrennten Auszugs einen gelblichweifsen, unkristallisirbaren, firnifsartigen Rückstand, der zerrieben ein weifses Pulver gab, welches in Säuren leicht auflöslich war, mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, auf der Oberfläche körnig-kristallinische Masse bildete, die sauer reagirte. Alkalien und Gallustinktur zersetzten diese Verbindung. Diese Substanz stellt ein hellgraues Pulver dar, ist luftbeständig, schmeckt sehr bitter, hinten-

nach kratzend scharf; feuchtes Rhabarberpapier bräunt es. Ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung schäumt stark, leichter löslich in Weingeist; beide Lösungen reagiren schwach alkalisch und schmecken widerlich bitter-scharf. Der wässerigen Lösung noch etwas Chiococcin zugesetzt, blieb sie trübe; Essigsäure hellte die Lösung auf, Aetzammoniak stellte die Trübung wieder her. Beim Erhitzen bläht sich das Chiococcin stark auf, schwärzt sich, brennt mit heller Flamme, unter Rücklassung einer schwierig einzuäschernden Kohle, welche einen Hauch weifser Asche hinterläfst, die aber noch alkalisch reagirt. (*Geiger.*) — Nach *v. Santen* ist das Chiococcin mit Emetin identisch.

Violin. Nach *Boullay* ist in der *Viola odorata* eine eigenthümliche Pflanzenbasis enthalten, welche sich von dem Emetin dadurch unterscheidet, dafs sie rothes Lackmus grün färbt und leichter in Wasser, aber weniger in Weingeist löslich ist als das Emetin. Man behandelt das alkoholische Extract der Pflanze mit Aether, kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Lösung mit Bleioxid, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das Violin als blafsgelbes Pulver hinterläfst. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen, schmeckt scharf, ist schmelzbar, nicht flüchtig, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht deutlich ausgesprochene Salze. Die schwefelsaure Lösung wird durch Gallussäure gefällt. Es wirkt brechenerregend.

Strychnin (Strychnium).

Dieses organische Alkali wurde 1818 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt. — Es findet sich in den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatia oder Ignatia amara), den Krähenaugen (von Strychnos Nux vomica), dem Schlangenholz (Strychnos colubrina), dem Upasgift (von Strychnos tieuté; Cortex angusturae falsae).

§. 248. Man erhält das Strychnin am vortheilhaftesten aus den Krähenaugen nach *Merck*, indem man die Krähenaugen mit so viel Wasser, dem der Ste Theil der angewendeten Krähenaugen Schwefelsäure zugesetzt wurde, dafs die Krähenaugen immer bedeckt sind, 24—36 Stunden in einem bedeckten Kessel kocht, wodurch sie ganz erweicht werden; dann zerquetscht oder mahlt man sie zwischen steinernen Walzen zu einem Brei, was sehr leicht und schnell geht, prefst diesen scharf aus, kocht den Rückstand wieder mit Wasser und prefst aus. Sämmtliche Flüssigkeiten versetzt man mit überschüssigem Aetzkalk, giefst die dunkle Flüssigkeit ab und prefst den Niederschlag aus; behandelt ihn dann 2mal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,85 spec. Gew. heifs, destillirt den Weingeist ab und läfst den Rückstand erkalten; entfernt die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlag, wäscht diesen mit *kaltem* Weingeist, so lange sich dieser noch stark färbt, kocht das weifsgraue Pulver mit hinreichend Alkohol und Thierkohle und filtrirt heifs. Beim Erkalten krystallisirt reines Strychnin heraus. Aus der Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten erhält man den Rest, indem alles verdampft, der Rückstand in Essigsäure aufgelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Aetzammoniak gefällt wird. Den Niederschlag sammelt man nach einigen Tagen und kocht ihn

so lange mit Wasser, als noch nach dem Erkalten Brucin (s. u.) herauskristallisirt. Das Ungelöste ist Strychnin, das man durch Lösen in heifsem Weingeist, Erkalten und Verdampfen kristallisirt erhalten kann. — Aehnlich verfährt man mit den *Ignatiusbohnen* und der *falschen Angusturarinde*. — *Wittstock* kocht die Krähenaugen einmal mit dem doppelten Gewicht Branntwein in der Blase aus und trocknet sie, wodurch sie leichter zu pulverisiren sind (was jedoch im Grofsen etwas schwierig gelingt). Das Pulver wird wiederholt (2- bis 3mal) mit hinreichend Branntwein behandelt, der Weingeist von sämmtlichen Auszügen abdestillirt und das rückständige Flüssige bis auf $1\frac{1}{2}$ Theile der angewendeten Krähenaugen verdampft, dann, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Hälfte verdampft, mit $\frac{1}{48}$ der angewendeten Krähenaugen Magnesia vermischt und 3 Tage digerirt; der erhaltene Niederschlag durch Auspressen und Aussüfsen mit wenig kaltem Wasser gereinigt, getrocknet und gepulvert, mit dem 6fachen Gewicht Alkohol von 0,835 2- bis 3mal ausgezogen, der Weingeist vom Filtrat abdestillirt, wo das Strychnin als ein weifses Pulver herausfällt. Aus der Mutterlauge erhält man beim fernern Verdunsten noch etwas Strychnin und später Brucin. Ersteres wird gereinigt, indem man es in genau hinreichender Menge sehr verdünnter Salpetersäure auflöst und bei gelinder Wärme verdampft, wo zuerst salpetersaures Strychnin anschiefst, welches wie angeführt durch Ammoniak oder Magnesia zerlegt, in Alkohol gelöst und kristallisirt wird. — *Duflos* zieht die geraspelten Krähenaugen mit Weingeist von 0,88 spec. Gew., dem $\frac{1}{256}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gew. zugesetzt wurde, wiederholt aus, digerirt die Auszüge mit Knochenkohle, filtrirt und destillirt den Weingeist ab; der Rückstand wird, wenn er nicht die Hälfte der angewandten Krähenaugen beträgt, mit hinreichend Wasser versetzt, dann so lange unter beständigem Rühren doppeltkohlensaures Kali zugesetzt, bis die Flüssigkeit etwas alkalisch reagirt, nach einiger Zeit filtrirt, und das Filtrat mit Aetzkali gefällt; nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser, trocknet und zerreibt ihn und übergiefst ihn mit dem 4fachen Gewicht wasserfreiem Weingeist, schüttelt öfter, filtrirt nach einigen Stunden und wiederholt die Operation, dann kocht man das getrocknete Ungelöste wiederholt mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat nicht mehr durch concentrirte Salpetersäure geröthet wird; trocknet dann das Strychnin oder löst es in kochendem Alkohol und läfst es kristallisiren. — *Ferrari* zieht die Krähenaugen wiederholt mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser aus; zerlegt die Auszüge mit überschüssigem Kalk, versetzt die Mutterlaugen wieder mit etwas Säure, verdampft bis auf wenig Rückstand, der wieder mit Kalk versetzt wird. Die Niederschläge zieht er mit heifsem Alkohol aus; destillirt den Weingeist vom Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, Thierkohle u. s. w. wie oben. (Vergl. auch *Winckler* im Magazin für Pharmacie Bd. 19. S. 261.) — Auch kann man im Kleinen die Krähenaugen fein raspeln, mit Wasser befeuchten, so dafs sie stark zusammenballen, einige Zeit kalt anziehen lassen, und sie mit kaltem Wasser in der Realschen Presse extrahiren. (Die Masse mufs *gleichförmig verbreitet und ganz locker* in die Presse gebracht werden, damit das Wasser [jedoch, wie immer bei der Presse, langsam] durchdringe; man läfst so lange Wasser durchlaufen, bis dieses nur noch mäfsig bitter schmeckt.) Der Auszug wird zur Trockne verdampft, und mit Weingeist digerirt, so lange dieser etwas aufnimmt. Das Filtrat wird bis auf weniges Flüssige verdunstet, mit reiner Magnesia versetzt, digerirt, in gelinder Wärme fast zur Trockne verdampft, dann mit kaltem Wasser gewaschen, und durch Einschlagen zwischen Fliefspapier und Pressen die Feuchtigkeit möglichst entfernt. Der trockene Rückstand wird mit gewöhnlichem Alkohol heifs behandelt, so lange dieser etwas löst, und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Durch Behandeln mit

schwachem Weingeist, wiederholtes Lösen in starkem, und Kristallisiren oder Behandeln mit heifsem Wasser oder verdünnter Salpetersäure befreit man es von Brucin. — *Corriol* zieht die Krähenaugen mit kaltem Wasser aus, aber er macerirt dieselben 8 Tage damit, und wiederholt die Operation dreimal. *Robiquet* macht hiergegen den gegründeten Einwurf, dafs der Auszug leicht in Gährung gehen und zum Theil verderben könne (also ist die eben angegebene Methode vorzuziehen). Den Auszug verdampft er nur zur Syrupsdicke, vermischt ihn mit Alkohol, destillirt den Weingeist von dem Filtrat ab und nimmt den zur Extractdicke verdampften Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt, um das Fett abzuscheiden, erwärmt das Filtrat, versetzt es mit Kalkmilch im Ueberschufs, behandelt den getrockneten und gewaschenen Niederschlag mit starkem Alkohol in der Hitze, filtrirt und dampft ab; macerirt das unreine Strychnin mit etwas schwachem Alkohol, um die färbenden Theile und Brucin zu entfernen, löst es in starkem kochenden Alkohol und überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wo das Strychnin schön herauskristallisirt. — *Henry* verfährt auf ähnliche Art; nur *kocht* derselbe die gepulverten Krähenaugen wiederholt mit Wasser, versetzt den zur Syrupsdicke verdampften Auszug mit Kalk etwas im Ueberschufs, behandelt die Masse mit Weingeist, destillirt denselben von dem Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Kristallisiren; oder durch Auflösen desselben in sehr verdünnter Salpetersäure, Behandeln der Flüssigkeit mit thierischer Kohle, Fällen des Strychnins mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und Kristallisiren. — Die ursprüngliche Vorschrift von *Pelletier* und *Caventou*, es aus den Ignatiusbohnen darzustellen, war: die zerkleinerten Bohnen erst mit Aether auszuziehen, um das Fett zu entfernen; dann sie wiederholt mit Weingeist zu behandeln, bis sie erschöpft sind, die weingeistigen Auszüge durch Destilliren und Abdampfen in die Enge zu bringen, mit wässerigem Kali zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, oder mit Magnesia zu digeriren; das erhaltene Unlösliche mit kaltem Wasser zu waschen, dann mit Alkohol kochen und filtriren; aus dem mit wenig Wasser versetzten Filtrat kristallisirt das Strychnin beim freiwilligen Verdampfen. — Aehnlich verfuhren sie mit Krähenaugen, nur versetzten sie die wässerige Lösung, um die färbenden öligen Theile zu entfernen, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid, und reinigten das von dem Niederschlag durch Filtriren befreite Flüssige mit Hydrothionsäure vom Bleigehalt (wobei sich dieselbe ebenfalls entfärbt), bevor sie es mit Kali oder Magnesia versetzten. Da hiebei Strychnin gefällt wird, so unterliefsen sie später die Behandlung mit Bleisalz, sondern behandelten das vom Fett u. s. w. durch Filtriren befreite Extract sogleich mit Magnesia, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser, lösten ihn in kochendem Alkohol und dampften den Auszug zur starken Syrupsdicke ab, der in kurzer Zeit körnig wird; dann wuschen sie denselben mit schwachem kalten Weingeist und lösten ihn in starkem in der Hitze, wo beim Verdunsten Strychnin anschiefst. In den Mutterlaugen und Abwaschwassern ist, neben wenig Strychnin, vorzüglich Brucin enthalten.

Erklärung: Aehnlich wie bei Morphin. Die Krähenaugen sind jedoch wegen ihrer Härte und Zähigkeit schwierig zu zerkleinern, daher sie *Merck* mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend erhitzt, wodurch der harte Schleim in Zucker verwandelt wird und die Faser ganz erweicht. Das Strychnin ist in den Pflanzen an eine Säure, sogenannte Igasursäure, gebunden, von der es durch Alkalien getrennt, als sehr schwerlöslich in Wasser ausgeschieden, und auf ähnliche Art gereinigt wird. — Die Reinigung von Brucin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und wässerigem Weingeist, und die leichtere Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

§. 249. Die *Eigenschaften* des Strychnins sind: Es kristallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus der wässerig-

geistigen Lösung in blendend weifsen, glänzenden, regelmäfsigen Octaedern, oder in sehr kleinen vierseitigen Prismen, mit eingedrückten vierseitigen Pyramiden zugespitzt. Beim schnellen Verdampfen und Erkalten der Lösung erhält man es als ein weifses körniges Pulver. Ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr bitter, mit einem unangenehmen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Wirkt schon in sehr kleinen Dosen äufserst giftig (Gegengifte nach *Doune: Iod-* und *Brom-Tinktur* [?]. — Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 29. S. 289). — Es ist nicht schmelzbar, nicht flüchtig und wird durch Hitze leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst es, wenn es *ganz rein* ist, mit gelber oder grünlichgelber Farbe auf, welche durch Zinnsolution nicht verändert wird; enthält es aber noch Brucin, so färbt sich die Auflösung *schön amarantroth*, dann *gelb* (s. u.). Concentrirte Schwefelsäure färbt es braunroth, später violett; *Merck*. — Es erfordert 7000 Theile kaltes und 2500 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Die 100fach verdünnte Lösung schmeckt noch merklich bitter. Silber- und Goldsolution färben die Lösung unter Lichteinflufs, erstere bräunlichroth, letztere bläulich; die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie grün, Gallustinktur trübt sie weifs; *Duflos*. Auch in Weingeist ist Strychnin etwas schwer löslich, und zwar weit schwerer löslich in absolutem, der es kaum angreift, als in wasserhaltigem. Weingeist von 0,870 spec. Gew. löst nach *Duflos* 5 Procent, und Branntwein von 0,934 nach *Merck* $^1/_{40}$ bei gewöhnlicher Temperatur. In Aether ist es unlöslich, eben so in ätzenden Alkalien.

Man schlägt das Strychnin und einige der im folgenden § beschriebenen Strychninsalze als Arzneimittel vor. Gröfste Vorsicht hiebei.

§. 250. Das Strychnin neutralisirt die Säuren vollständig, und bildet mit ihnen die *Strychninsalze*, welche durch Auflösen des Strychnins in *verdünnten* Säuren und sehr gelindes Verdunsten der Lösungen erhalten werden. Die Strychninsalze sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser, schmecken überaus bitter und wirken äufserst giftig; in der Hitze sind einige etwas flüchtig; *Ferrari*. Wässeriges Chlor trübt die Lösung der Strychninsalze stark, chlorsaures Kali und Iodkalium bewirken weifse Niederschläge, Goldauflösung und Platinauflösung gelbe Niederschläge, *Merck;* auch Gallustinktur fällt sie stark. Aetzende Alkalien zerlegen sie und schlagen Strychnin als ein weifses Pulver nieder (in sehr verdünnten Lösungen entsteht erst Trübung und ein kristallinischer Niederschlag, wenn man die Wände des Gefäfses mit einem Glasstab stark reibt; *Merck*). — Man kennt bis jetzt:

Salzsaures Strychnin. Formel: $\overset{+}{S}r, Cl_2 H_2$. Kristallisirt in warzenförmig zusammengehäuften Nadeln, welche an der Luft undurchsichtig werden. In Wasser ist es viel löslicher als das schwefelsaure Salz. Bei Erhitzung bis zur beginnenden Zersetzung der Basis entwickelt sich Salzsäure. Wird Chlorgas in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so löst es sich, wahrscheinlich unter Bildung von chlorsaurem und salzsaurem

Salz, auf; beim Abdampfen wird die Masse braun. Quecksilber-Chlorid und -Cyanid, so wie salpetersaures Quecksilberoxid, fällen das Salz als weifse flockige (aus sehr verdünnten Lösungen kristallinische, *Winkler*) Doppelverbindung. Durch Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz gefällt, welches 17,82 p. c. Platin enthält.

Iodwasserstoffsaures Strychnin. Kleine weifse Blättchen oder glatte Nadeln; in kaltem Wasser ist es so unlöslich, dafs es aus der Lösung anderer Strychninsalze durch Iodkalium gefällt wird. Das S. 561 erwähnte Iodstrychnin enthält nach *Regnault* auf 1 At. Strychnin 3 At. Iod.

Cyanwasserstoffsaures Strychnin wird durch Auflösung der Basis in der Säure erhalten und kristallisirt beim Abdampfen der Lösung, die Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin wird erhalten durch Mischung einer wässerigen Lösung eines Strychninsalzes mit einer Lösung von Schwefelcyankalium; hierbei trübt sich die Flüssigkeit und beim Umrühren fällt das Salz in weifsen Sternchen kristallisirt nieder. Beim Erhitzen bis zu 70° löst es sich und kristallisirt beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Man kann auf diese Weise $\frac{1}{515}$ Strychnin in der Flüssigkeit entdecken; nach *Artus* soll diese Reaction bei medicolegalen Fällen zur Aufsuchung kleiner Mengen von Strychnin sehr anwendbar seyn. — Wird Schwefelwasserstoff in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so wird es gelöst, beim Verdampfen der Lösung aber entweicht der Schwefelwasserstoff und die Basis fällt kristallinisch nieder. Auch durch Alkalien wird es aus der Lösung gefällt.

Schwefelsaures Strychnin, neutrales. Formel: $\dot{S}r, SO_3, 8aq.$ Kristallisirt in farblosen durchsichtigen, glasglänzenden, rectangulären Säulchen oder Würfeln, die an der Luft undurchsichtig werden. Lufttrocken enthält es 8 At. Kristallwasser, von denen 7 At. = 13,7 p. c. beim Trocknen in höherer Temperatur ausgetrieben werden. Bei gelinder Hitze schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser und erstarrt nach dessen Verdampfung. Es ist theilweise flüchtig, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. — Mit überschüssiger Schwefelsäure bildet das Strychnin ein *saures* in Nadeln kristallisirendes *Salz*, welches zugleich bitter und sauer schmeckt. Durch Abwaschen mit Aether entfernt man die anhängende Säure. — Wird schwefelsaures Kupferoxid mit Strychnin gekocht, so schlägt dieses einen Theil Kupferoxid nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen ein in langen grünen Nadeln kristallisirtes Doppelsalz.

Salpetersaures Strychnin, neutrales. Formel: $\dot{S}r, N_2O_5, aq.$ Wird durch genaues Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten und schiefst beim Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. Es ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, nur sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Trocken etwas über 100° erwärmt wird es gelb, bläht sich auf und verpufft ohne Feuer mit Hinterlassung von Kohle. — Das *saure Salz* entsteht durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu der lauwarm gesättigten Lösung des neutralen Salzes, woraus es beim Erkalten in sehr feinen Nadeln kristallisirt. Beim Trocknen wird es roth, beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung.

Iodsaures Strychnin erhält man durch wechselseitige Zersetzung von iodsaurem Baryt mits chwefelsaurem Strychnin in Gestalt langer, dem Cyanquecksilber ähnlichen Nadeln. (*Pelletier.*)

Phosphorsaures Strychnin. Durch Auflösen von Strychnin in heifser verdünnter Phosphorsäure und Erkalten erhält man dieses Salz in kleinen glänzenden Schuppen. Es enthält nach *Regnault* auf 1 At. Phosphorsäure 1 At. Strychnin und 1 At. Wasser, eine Zusammensetzung, die nicht rich-

tig seyn kann, da die Phosphorsäure zu ihrer Neutralisation drei Atome Basis bedarf, von denen nur 1 Atom (1 At. Strychnin und 1 At. Wasser sind nur einem Atom eines Metalloxids äquivalent) hiernach vorhanden wäre. Die auf den gefundenen Kohlenstoffgehalt richtiger berechnete Formel ist P_2O_5, SrH_2O, 2aq. Nach dieser Formel mufs das Strychnin 44 Atomen Kohlenstoff enthalten.

Kohlensaures Strychnin. Aus Strychninsalzlösungen durch kohlensaure Alkalien als weifse Flocken gefällt. Auch wird es erhalten, wenn man Kohlensäure in mit Wasser vertheiltes Strychnin leitet, wodurch dieses gelöst wird. Beim Stehen an der Luft fällt allmählig das neutrale Salz in kleinen Kristallkörnern heraus. Es ist nicht unlöslich in Wasser.

Oxalsaures, weinsaures und *essigsaures Strychnin* sind sehr leicht löslich in Wasser, mit Ueberschufs an Säure kristallisiren sie leicht. Die Lösung des essigsauren wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, Zusatz von Salzsäure bewirkt einen kristallinischen Niederschlag.

Eichengerbsaures Strychnin ist ein schwerlöslicher Niederschlag, der aber in Lösungen, die nur 0,1 p. c. Strychnin enthalten, nicht mehr entsteht.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten Giften, und letztere sind wegen ihrer Löslichkeit meist noch weit giftiger als die Basis selbst. Sowohl innerlich genommen als in Wunden gebracht wirken sie schnell tödtlich. Man hat Galläpfelinfusion und Thee als Gegenmittel empfohlen wegen der darin enthaltenen Gerbsäure. Als Heilmittel wird es gegen Lähmungen in kleinen Dosen, wie $^1/_{12}$ Gran, angewendet, besonders das nach *Wittstock's* Methode (S. 624) erhaltene salpetersaure Salz.

Brucin.

Synonyme: Caniramin (Geiger).

Dieses organische Alkali wurde ebenfalls von *Pelletier* und *Caventou* 1819 entdeckt. — Es findet sich in der *falschen Angustura-Rinde* (von einer *Strychnosart*, nicht von Brucea ferruginea, wie man bisher glaubte). Auch in den oben genannten Strychnosarten fanden *Pelletier* und *Caventou*, neben Strychnin, Brucin. — Formel und Zusammensetzung s. S. 564.

§. 251. Man erhält das Brucin bei Bereitung des Strychnins. Es ist in den Abwaschflüssigkeiten, welche zur Reinigung des brucinhaltigen Strychnins dienten, enthalten. Sie werden verdampft und das Brucin durch Lösen in absolutem Alkohol und Umkristallisiren gereinigt. *Wittstock* sättigt diese mit Salz- oder Schwefelsäure, zerlegt die vom Weingeist befreite Flüssigkeit mit Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus, neutralisirt wieder mit Säure, reinigt mit Thierkohle, überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, sucht durch Umrühren die regelmäfsige Kristallisation zu hindern, reinigt das ausgeschiedene Brucinsalz durch Kristallisation, zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie vorher. — *Duflos* sättigt die Abwaschflüssigkeiten mit Schwefelsäure, dampft bis auf ungefähr den 100sten Theil Brucingehalt ab, versetzt die Lösung mit doppeltkohlensaurem Kali, bis sie schwach alkalisch reagirt, filtrirt und schlägt Brucin mit überschüssigem Aetzammoniak nieder, nach einiger Zeit kristallisirt es heraus. — *Pelletier* und *Caventou* erhielten es zuerst aus der falschen Angusturarinde, indem sie die Rinde anfangs wie die Strychnosarten behandelten, dann den Auszug mit Magnesia versetzten, das Unlösliche auswuschen; in der Flüssigkeit war Brucin enthalten; diese sättigten sie mit Kleesäure, dampften ab, und wuschen das trockene kleesaure Brucin mit bis auf 0° erkältetem absoluten Alkohol, lösten es in Wasser, versetzten es mit Kalk oder Magnesia, dampften zur Trockne ab,

digerirten den trockenen Rückstand mit Alkohol, filtrirten, versetzten das Filtrat mit wenig Wasser, und überliefsen es der freiwilligen Verdunstung.

Erklärung: Wie bei Strychnin. Die Trennung des Brucins von Strychnin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und starkem Weingeist. Bei der ursprünglichen Vorschrift, wo Brucin in der Flüssigkeit gelöst blieb, während Strychnin niederfiel, verband man es mit Kleesäure, weil dieses Salz in kaltem absoluten Weingeist unlöslich ist und so auf angeführte Art von fremden Theilen befreit werden konnte.

§. 252. Die *Eigenschaften* des Brucins sind: Es kristallisirt aus seiner wässerig-geistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in weifsen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, welche zuweilen einige Linien dick sind; häufig aber in sternförmig gruppirten Nadeln oder in unregelmäfsig zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättchen. Bei Fällung eines Brucinsalzes mit Ammoniak erhält man es zuweilen anfangs als ein flüssiges Oel, welches erst nach einiger Zeit in Berührung mit Wasser kristallinisch wird; *Wittstock.* Ist luftbeständig, geruchlos, und schmeckt sehr bitter. Wirkt giftig, doch minder energisch als Strychnin (Gegengifte wie bei Strychnin, S. 626). — Das kristallisirte enthält nach *J. L.* 16,6, nach *Regnault* 15,55 p. c. Wasser. Es schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser, beim Erkalten erstarrt es zu einer wachsähnlichen Masse, die gepulvert und mit Wasser in Berührung in einigen Tagen das Kristallwasser wieder aufnimmt. Auch die klebrige zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus dem Extract von Krähenaugen gefällt wird, ist wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und zerfällt, indem sich einerseits das Wasser damit zu Hydrat verbindet, andererseits fast alle mit niedergefallene färbende Substanz löst. Es bedarf 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers zur Lösung; mit färbenden organischen Theilen verunreinigt ist es noch löslicher. In Weingeist, sowohl wässerigem als absolutem, ist es leicht löslich; in Aether und fetten Oelen ist es unlöslich, wenig löslich in ätherischen Oelen. In der Hitze wird es leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst hochroth, dann gelb, durch Zinnsolution wird diese Lösung violett unter Bildung eines gleichgefärbten Niederschlages, wodurch es sich von Morphin und *reinem* Strychnin unterscheidet. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün *(Merck)*. Die wässerige Lösung wird durch fixe Alkalien gefällt, durch Gold- und Platinchlorid getrübt, und durch Gallustinktur stark gefällt.

§. 253. Mit Säuren bildet es die *Brucinsalze,* welche meist kristallisiren, leichtlöslich in Wasser sind und sehr bitter schmecken. Aufser durch die Alkalien und alkalischen Erden wird die Basis daraus auch durch Morphin und Strychnin abgeschieden.

Salzsaures Brucin. Formel: $\overset{+}{Br}, Cl_2 H_2$. Nach *J. L.* nehmen 100 Theile trocknes Brucin 13,06, nach *Regnault* 9,3 salzsaures Gas auf. Mit

Platinchlorid giebt salzsaures Brucin eine gelbe pulverige Doppelverbindung, welche nach *J. L.* 16,16, nach *Varrentrapp* und *Will* 16,59 Platin enthält. Es ist leicht löslich in Wasser, kristallisirt in vierseitigen schiefabgestumpften Säulen, die oft haarfein sind.

Iodwasserstoffsaures Brucin. Durchsichtige, vierseitige Blättchen, oder kurze farblose Prismen, schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Dieses Salz giebt mit Iodsäure einen braunen Niederschlag, welcher (Brucin-Biiodür) 6 At. Iod auf 1 At. Brucin enthält; die andere S. 561 erwähnte Iodverbindung enthält nur drei Atome Iod.

Schwefelsaures Brucin enthält 1 At. Brucin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser.

Salpetersaures Brucin, neutrales. Formel: $\overset{+}{Br}, N_2O_5 + 5aq$. Trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das *saure Salz* kristallisirt leicht in grofsen, vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuererscheinung. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man vortheilhaft diese sauren Salze. Das schwerlösliche Brucinsalz schiefst zuerst an in harten Kristallen, die sich leicht von den weichen, biegsamen Nadeln des Strychninsalzes unterscheiden.

Phosphorsaures Brucin mit Ueberschufs an Säure bildet grofse, rechtwinklige, tafelartige Kristalle mit stark abgestumpften Endkanten, welche an der Luft verwittern und leicht löslich sind. Das *oxalsaure Salz* kristallisirt in langen Nadeln, das *essigsaure* nicht.

Das Brucin und seine Salze hat eine dem Strychnin ähnliche giftige Wirkung, aber um sie in demselben Grade hervorzurufen, bedarf man einer bei weitem gröfseren Menge.

Jervin.

Von *E. Simon* in der Wurzel von *Veratrum album (Radix Hellebori albi)* entdeckt, worin es nebst Veratrin und Sabadillin enthalten ist. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und die geklärte salzsaure Lösung durch kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, der Alkohol abdestillirt, wobei das meiste zu einer kristallinischen Masse gesteht. Durch Auspressen entfernt man den gröfsten Theil des nicht kristallinischen Veratrins. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgepreíst, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgepreíste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampft zur Trockne und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsaure Jervin schwerlöslich ist. Nach *Will* ist das Jervin weifs, kristallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand. In Wasser ist es fast unlöslich, aber löslich in Alkohol. Seine Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Säuren schwerlöslich; das essigsaure Salz löst sich leicht in Wasser, woraus es durch die drei erwähnten Mineralsäuren, so wie durch Ammoniak, in voluminösen Flocken gefällt wird. *Will* fand, dafs das lufttrockne bei 130° 6,88 p. c. Wasser verliert. Es bildet mit Platinchlorid einen hellgelben, flockigen, leicht und unzersetzt auswaschbaren Niederschlag, den man am besten erhält durch Fällung von essigsaurem Jervin mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid. Es wurden bei der Verbrennung 14,55—14,33 p. c. Platin als Rückstand erhalten. — Formel und Zusammensetzung s. S. 563.

Curarin.

Diese Pflanzenbase wurde von *Boussingault* und *Roulin* entdeckt; später wurden ihre Versuche von *Pelletier* und *Petroz* wiederholt und be-

stätigt. Das *Curarin* ist in einer Substanz enthalten, die Curara oder Urari genannt wird und deren sich die Indianer des mittägigen Amerika's zum Vergiften der Pfeile bedienen. Nach *Humboldt* soll dieſs erhalten werden durch Behandlung mit Wasser einer zu der Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, einer Liane, *Mavacure* genannt. Das wässerige Extract wird dann mit einem gummihaltigen Extracte einer andern Pflanze gemischt, um ihm dadurch Consistenz zu geben. In Wunden gebracht tödtet es schon in wenigen Minuten, kann aber ohne schädliche Folgen verschluckt werden. Nach *Boussingault* und *Roulin* wird zur Darstellung des Curarins das Curara gepulvert, mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harze abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und mit Galläpfelinfusion gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser angerührt und zum Kochen erhitzt, so lange mit kristallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig gelöst ist. Durch Magnesia fällt man die Oxalsäure und Gerbsäure aus, während das Curarin gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der die noch beigemengte oxalsaure Magnesia ungelöst läfst. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdunstet. *Pelletier* und *Petroz* stellen das Curarin dar, indem sie das alkoholische Extract mittelst Aether von Harz und Fett befreien, den Rückstand in Wasser lösen, durch Bleiessig fremde Beimengungen ausfällen, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen und durch Thierkohle entfärben. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, mit in wasserfreiem Alkohol gelöster Schwefelsäure gemischt, um die Essigsäure auszutreiben (besser wird mit Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt, *Berzelius*), die Schwefelsäure durch Baryterdehydrat gefällt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet.

Das so erhaltene Curarin bildet eine unkristallinische, gelbliche, hornähnliche, nur in dünnen Splittern durchsichtige, an der Luft zerfliefsliche Masse, von sehr bitterem Geschmack, mit deutlich alkalischer Reaction auf Lackmus und Curcuma. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Terpentinöl. In der Hitze verkohlt es unter Verbreitung eines hornartigen Geruches und verbrennt. Wahrscheinlich kann es theilweise, unzersetzt sublimiren. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure verbindet es sich zu neutralen, bitterschmeckenden, unkristallisirbaren Salzen. Von Gerbsäure wird es gefällt. Es wirkt noch giftiger als das Curara, woraus es erhalten worden ist.

Corydalin.

Von *Wackenroder* entdeckt. Er fand es in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *fabacea*. Zu seiner Darstellung werden die getrockneten Wurzeln gröblich gepulvert und mehrere Tage mit Wasser macerirt. Die dunkelrothe, schwach sauer reagirende Lösung wird filtrirt und mit Alkali versetzt bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch das Corydalin als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und nachheriges Uebersättigen der Lösung mit Alkali wird noch mehr Corydalin erhalten, welches jedoch schwerer zu reinigen ist als das zuerst erhaltene. Man trocknet den Niederschlag, kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr löst, destillirt diesen ab und verdampft den Rückstand zur Trockne, übergiefst ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Corydalin gelöst wird und ein eingemengtes grünes Harz gröfstentheils zurückbleibt. Die saure Flüssigkeit sättigt man nach und nach mit Alkali. Zuerst wird noch etwas einer gefärbten Materie gefällt, die man trennt; bei weiterem Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an. Nach *Winkler* erhält man das Corydalin am besten durch Zer-

stofsen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizuckerlösung, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, versetzt und filtrirt. Durch Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit nieder und fällt nachher durch Ammoniak das Corydalin. Es wird getrocknet in 12—16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, mit Blutkohle digerirt, heifs filtrirt und zur Kristallisation in gelinder Wärme verdunstet. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Im trocknen Zustande bildet es leichte, nicht zusammenhängende, graulichweifse Massen, welche stark abfärben. Es ist geruch- und geschmacklos, sehr löslich in Alkohol, besonders wasserfreiem, mit grünlicher Farbe. Aus der heifs gesättigten Lösung kristallisirt es in Prismen, beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich schuppig ab. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlicht wird es dunkler und grünlich. Schon unter 100° schmilzt es zu einer kristallinisch erstarrenden Masse. Auch in Aether ist es löslich, aber in kaltem Wasser nur sehr wenig, etwas mehr in heifsem. Auch in alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas löslicher als in Wasser, wefshalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu grofsen Ueberschufs vermeiden mufs.

Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich damit intensivroth, selbst in sehr verdünnten Lösungen wird es dadurch noch angezeigt. Auch durch Galläpfelinfusion wird es gefällt. Seine Verbindung mit Salzsäure kristallisirt nicht, bildet aber mit Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz (*Winkler*). Mit Essigsäure giebt es ein kristallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Corydalin digerirt, bildet damit ein kristallinisches Salz. Die an Schwefelsäure reichere Verbindung, beim Verdunsten der Flüssigkeit erhalten, bildet eine gummiartige, an der Luft unveränderliche, sehr leicht lösliche Masse.

Carapin.

Nach *Boullay*, *Petroz* und *Robinet* in der Rinde und dem Oele von *Carapus guianensis* enthalten. Es ist schön weifs, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch, wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsaure Salz kristallisirt und ist löslich in Wasser.

Cusparin. — Von *Saladin* in der ächten Angusturarinde (von *Bonplandia trifoliata* oder *Cusparia febrifuga*) dargestellt. — Durch Ausziehen der Rinde mit kaltem wasserfreiem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bei einer Temperatur von —9°. Die erhaltenen, mit einer extractähnlichen Masse gemengten Kristalle werden gepreſst, mit Wasser und Aether gewaschen, in Alkohol von 0,833 spec. Gew. aufgelöst, die Auflösung mit Bleioxidhydrat geschüttelt, filtrirt und in niedriger Temperatur verdampft. — Bildet unregelmäfsige Tetraeder, schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 p. c. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° 0,54 p. c., bei 60° 0,71 p. c., bei 100° 1,1 p. c.; Alkohol von 0,853 löst bei 12° 37 p. c. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Iod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich und durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässerige Lösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinktur bringt in der wässerigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor.

Daphnin.

Von *Vauquelin* in dem Seidelbast und andern Daphnearten aufgefunden. Wird erhalten durch Digeriren der zerschnittenen Rinde mit Wasser,

Vermischen mit Magnesia und Destillation. Das Destillat besitzt einen scharfen reizenden Geruch und Geschmack, soll alkalisch reagiren, durch Säuren gesättigt werden, und mit Salpetersäure und Schwefelsäure Salze geben, welche in glänzenden weifsen Nadeln kristallisiren, essigsaures Blei weifs, sammetartig glänzend, Kupfersalze grün, Silbersalze weifs, bald roth werdend fällen. *Vauquelin* selbst läfst es dahingestellt seyn, ob das Daphnin nicht nur eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sey. *Bär* und *Gmelin* konnten es nicht erhalten.

Fumarin, nach *Peschier* in *Fumaria officinalis* enthalten, wird auf dieselbe Art wie dieses dargestellt und läfst sich davon durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterscheiden. Es schmeckt bitter, ist unlöslich in Aether und fällt Leimlösung.

Bebeerin. Von *Rodie* in der Rinde eines von den Einwohnern des brittischen Guyana's Bebeeru genannten Baumes, die gegen Fieber angewandt wird, aufgefunden. Es soll dem Chinin sehr nahe stehen, jedoch in seinen Salzen davon verschieden seyn. Ist vielleicht nur unreines Chinin.

Sanguinarin.

Von *Dana* in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefunden. Man zieht die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol aus, mischt die Lösung mit wässerigem Ammoniak, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen, mit Wasser und Thierkohle gekocht und nach dem Abgiefsen des Wassers in Alkohol gelöst wird. Beim Verdunsten bleibt das Sanguinarin als perlgraue oder weifse Masse zurück. Es wird an der Luft gelb, bräunt Curcuma, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bildet mit den Säuren rothe Salze.

Azadirin.

Nach *Piddington* soll in *Melea Azadirachta* eine alkalisch reagirende Substanz enthalten seyn, welche ein Salz mit Schwefelsäure bildet, was als Surrogat des Chinins vorgeschlagen wird.

Capsicin.

Nach *Braconnot* in der Samenhülse des spanischen Pfeffers (*Capsicum annuum*) enthalten. Man zieht die Samenhülse mit Alkohol aus. Beim Abdampfen scheidet sich stark gefärbtes Wachs ab, welches man trennt, dann die Flüssigkeit zur Extractconsistenz verdampft und mit Aether auszieht, worin sich nur das Capsicin löst. Beim Verdampfen bleibt es als eine weiche, harzartige, gelb- oder rothbraune, anfangs balsamisch, dann unerträglich, sehr anhaltend brennend schmeckende Substanz zurück, die beim Erwärmen einen selbst bei grofser Vertheilung zum Husten und Niesen reizenden Rauch giebt. Der Luft ausgesetzt erhärtet es allmählig. Durch Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas löslich, leichtlöslich mit rothbrauner Farbe in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung. In Essig ist es etwas löslich. — *Witting* scheint es reiner dargestellt zu haben und giebt seine Eigenschaften an wie folgt: Es ist pulverig, kristallisirbar, luftbeständig, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Es bildet mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure kristallisirbare, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Salze, aus denen es durch Alkalien fällbar ist.

Crotonin. Findet sich nach *Brandes* in den Samen von *Croton tiglium.* Man zieht diese mit Alkohol aus, destillirt den gröfsten Theil desselben von dem Auszug ab, setzt mehr Wasser zu und digerirt mit Magnesia. Den Niederschlag zieht man mit heifsem Alkohol aus, aus dem sich beim

Erkalten das Crotonin absetzt. Auch durch Kochen von Crotonöl mit Magnesia und Wasser kann es erhalten werden. Es bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Kristallen bestehende Masse. Es schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol ist es löslich und diese Lösung reagirt stark alkalisch, beim Erkalten scheidet sich das meiste wieder ab. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bildet es kristallisirbare Salze.

Buxin. Von *Fauré* entdeckt in dem Buchsbaum (*Buxus sempervirens*). Man erhält es durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Abdestilliren desselben, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällung durch Kochen mit Magnesia und Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol, der beim Verdampfen das Buxin als eine dunkelbraune durchsichtige Masse hinterläfst. Selbst durch Behandeln mit Thierkohle läfst es sich nur schwer weifs erhalten. Es ist bitter, erregt Niesen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und auch etwas löslich in Aether. Es bläut geröthetes Lackmus, bildet mit den Säuren neutrale Salze, von denen das schwefelsaure kristallinisch ist und die mit den Alkalien weifse gelatinöse Niederschläge geben. Die Rinde liefert etwa ein Procent Buxin; auch in allen übrigen Theilen der Pflanze ist es enthalten.

Apirin. Von *Bizio* entdeckt. Es findet sich in den Kernen von *Cocos lapidea*. Wird erhalten durch Ausziehen der Kerne mit Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags. Es ist weifs, geruchlos, schmeckt hintennach etwas stechend, ist schwerer als Wasser und ist in 600 Th. desselben löslich, beim Erhitzen trübt sich die Lösung, welche deutlich alkalisch reagirt. Es ist nicht flüchtig. In Säuren ist es leicht löslich; aus den gesättigten Lösungen scheidet sich durch Erwärmen das Salz aus, das weinsaure in kleinen tetraedrischen Kristallen, das essigsaure wird beim Waschen mit kochendem Wasser kristallinisch. Es wird von basisch essigsaurem Bleioxid und durch salpetersaures Quecksilberoxidul gefällt.

Cynapin (?). Nach *Ficinus* in *Aethusa Cynapium* enthalten. Es ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, reagirt alkalisch, kristallisirt in rhombischen Prismen und giebt mit Schwefelsäure ein kristallisirbares Salz.

Castin.

Es ist in den Samen von *Vitex agnus Castus* nach *Landerer* enthalten. Weingeist liefert eine trübe grünlichgelbe Tinktur, aus der beim gelinden Abdampfen sich sauerreagirende Oeltropfen abscheiden. Bei weiterem Verdunsten erhält man eine bitterschmeckende Kristallmasse, die nur wenig löslich in Wasser ist, theilweise aber von Essigsäure gelöst wird. Kali und Ammoniak schlagen es daraus weifs nieder, der Niederschlag ist löslich in Weingeist und daraus kristallisirbar. Es kann auch erhalten werden durch Ausziehen der Samen mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Lösen in Weingeist und Kristallisation durch freiwillige Verdunstung. Das so erhaltene ist jedoch schwerer zu reinigen. In der Hitze bräunt es sich und ist unter Entwickelung schwach reizender Dämpfe flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe, aus der Lösung der letzteren wird es durch Alkalien gefällt; das salzsaure Salz kristallisirt; in Aetzkali ist es unlöslich, doch scheint dadurch Ammoniak entwickelt zu werden.

Cicutin. Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa*, Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist,

erhält man eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besitzt (*Polex*); eine ähnliche Flüssigkeit erhielt *Wittstein* bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — *E. Simon* erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln des Wasserschierlings 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftige Eigenschaften besafs. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

Chaerophyllin. Destillirt man die Samen von *Chaerophyllum bulbosum* mit Wasser und Kalilauge, behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so bleibt nach dem Verdunsten dieser Auflösung ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt und beim Schmelzen verkohlt. (*Polstorf.*)

Limonin. Durch kalte Behandlung der gereinigten, nicht geschälten, mit wenig Wasser zu einem Teig zerstofsenen Citronenkerne mit Alkohol, Verdampfen und heifses Filtriren erhielt *Bernays* ein weifses kristallinisches Pulver, von starkem, rein bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser und Aether, leichtlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. Entwickelt bei der Zersetzung mit Alkalien Ammoniak. Die weingeistige Auflösung wird durch Kohlenstickstoffsäure gelb gefällt. — Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Salpetersäure unter Zersetzung auf. Verdampft man die salzsaure Auflösung zur Trockne, so enthält der Rückstand keine Säure mehr. (*Buchner.*)

Esenbeckin. Von *Buchner* in *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, mit Magnesia gefällt, der Niederschlag mit kochendem Alkohol extrahirt; die Lösung hinterläfst das Esenbeckin als eine schillernde Masse, welche bitter schmeckt, sich in wenig Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst, mit Essigsäure und Schwefelsäure leichtlösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion fällbare, sehr bittere Salze liefert und bei der trocknen Destillation viel Ammoniak giebt. Nach *N. v. Esenbeck* ist die an Essigsäure gebundene Substanz schwach sauer, schmeckt bitter, ekelerregend, ist in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, wird stark durch Gallustinktur, schwach flockig durch Ammoniak gefällt, durch Chlorgold und Chloreisen getrübt, durch kohlensaures Kali, Iodtinktur, Chlorbarium, Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt.

Digitalin. Von *Lancelot* aus der Digitalis dargestellt. Das wässerige Extract wird mit absolutem Alkohol behandelt, von dem klaren Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange versetzt, als ein gelber Niederschlag entsteht; diesen löst man in Alkohol, entfärbt durch Blutkohle und läfst freiwillig verdunsten, wobei sich das Digitalin als glänzend kristallinische, körnige Masse absetzt. Es ist luftbeständig, schmeckt scharf, reagirt alkalisch, wird von Säuren gelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es erst rosenroth, dann olivengrün. Diese Angaben bedürfen jedoch der Bestätigung. *Trommsdorff* d. A. und Andere fanden kein Alkaloid in der Digitalis.

Eupatorin. Von *Righini* in *Eupatorium cannabinum* aufgefunden. Es wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser extrahirt, durch Kalkhydrat gefällt; den Niederschlag setzt man der Luft aus, wodurch die Kalkerde kohlensauer wird, und digerirt ihn alsdann mehrere Tage mit Alkohol, filtrirt und beim Verdunsten bleibt weifses, bitterschmeckendes Eupatorin zurück. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schwefelsäure bildet es ein in Nadeln kristallisirendes Salz.

Euphorbiin. In dem Euphorbiumharze nach *Buchner* und *Herberger* enthalten. Das mit Wasser erschöpfte Harz wird in Alkohol gelöst, durch

Bleizuckerlösung gefällt. Das Euphorbiin bleibt in der Lösung. Es ist farblos, spröde, glasartig, bitter und scharf schmeckend, geruchlos, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, mit denen es zu glasartigen Verbindungen eintrocknet. In Alkalien ist es unlöslich und wird durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstört.

Convolvulin. Von *Clamor Marquart* in der Wurzel von *Convolvolus Scammonia* aufgefunden. Die frischen zerschnittenen Wurzeln werden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist von den Tinkturen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinktur gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, er reagirte schwach alkalisch, und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; beim Verdampfen erhielt man strahlig vereinte Nadeln, die ohne Rückstand verbrannten, und deren Lösung durch Gallustinktur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt wurde.

Pereirin. Von *Goos* in der Pereirarinde aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser kalt digerirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben, in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und in Aether gelöst. Beim Verdampfen bleibt das Pereirin als gelbröthliche Masse zurück. Es schmeckt im reinen Zustande nur wenig bitter, in Wasser ist es nur sehr wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst. Bei Verdünnung wird diese Farbe erst olivengrün, dann grasgrün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen verschwindet. Beim Schmelzen wird es zuerst blutroth, bläht sich dann stark auf und hinterläfst eine schwammige Kohle. Es neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit meist in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen keines kristallisirt erhalten wurde. Sie trocknen sämmtlich zu firnifsartigen, in Wasser löslichen Massen ein. Sie werden durch oxalsaures Kali und durch Gallussäure gefällt.

Pelosin (Cissampelin).

Von *Wiggers* in der amerikanischen Grieswurzel (*Radix pareirae bravae*, von *Cissampelos Pareira?*) aufgefunden. Die zerstofsene Wurzel wird mehrmals mit schwefelsäurehaltendem Wasser ausgekocht, die Auszüge filtrirt und mit kohlensaurem Natron, wobei ein grofser Ueberschufs zu vermeiden, gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das Pelosin löst. Die Wurzel enthält bis $^1/_{25}$ ihres Gewichtes. Wenn das Pelosin rein ist, so ist die Lösung farblos, sie zersetzt sich leicht etwas an der Luft und wird gefärbt. Beim Verdunsten bleibt es als eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, welche wasserfreies Pelosin ist, zurück. Das Hydrat erhält man durch Mischen der ätherischen Lösung mit Wasser und Abdestilliren des Aethers, auch durch längere Berührung beider Flüssigkeiten, wo es sich zwischen beiden als weifses Pulver abscheidet. Auch durch Fällung der alkoholischen Pelosinlösung durch Wasser. Es verliert bei 100° diefs Wasser und ist dann leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser übergossen, in dem es unlöslich ist, wird es zu Hydrat. Es ist unkristallisirbar, geruchlos, schmeckt süfslich bitter, besonders seine Salze, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich stark auf, brennt mit rufsender Flamme und hinterläfst schwer verbrennliche Kohle. Es bläut geröthetes Lackmus, neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit sehr lösliche, nicht kristallisirende Salze, wovon nur das kristallinische salzsaure Salz eine Ausnahme macht. Sie werden durch Alkalien, Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, auch durch Zinnchlorür gefällt. — Durch

Salpetersäure, die nicht sehr verdünnt ist, wird es in ein braunes Harz verwandelt. Durch Luft und Wärme wird es, besonders in seinen Lösungen, so leicht zersetzt, dafs es nur schwierig und mit Verlust farblos erhalten wird.

Oxyacanthin. Von *Polex* entdeckt. Man erhält es durch Ausziehen der Rinde von *Berberis vulgaris* mit Alkohol, Vermischen der Lösung mit dem dritten Theil Wasser und Abdestilliren des Alkohols. Es scheidet sich Harz ab, welches man wegnimmt und die Flüssigkeit verdampft, bis sie beim Erkalten Kristalle von Berberin absetzt. Aus dem Filtrat wird durch kohlensaures Natron das Oxyacanthin gefällt. Dieses löst man in Schwefelsäure, entfärbt es durch Blutkohle und schlägt es nochmals durch kohlensaures Natron nieder, wodurch es als weifses, am Sonnenlichte gelb werdendes Pulver erhalten wird. Es ist sehr bitter, schmilzt und zersetzt sich in der Hitze, indem es ammoniakalische Produkte liefert. In Wasser ist es fast unlöslich, aber selbst in verdünntem Spiritus leicht löslich, ebenso in Aether und Oelen. Seine Lösungen reagiren alk asch. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet es kristallisirb are Salze, welche bitter schmecken und durch Eichengerbsäure gefällt werlden.

Surinamin.

Von Dr. *Hüttenschmidt* in der Rinde von *Geoffraea surinamensis* (?) 1824 entdeckt. — Wird aus dem geistigen Auszug der Rinde durch Behandeln desselben mit Wasser, Fällen der färbenden Theile mit Bleiessig, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, Niederschlagen des Surinamins aus dieser Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Surinamins durch kohlensauren Baryt und Wasser, und Verdunsten des Filtrats erhalten. — Es kristallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzendweifsen, lockern baumwollenartigen Nadeln; ist geschmacklos und geruchlos; luftbeständig; in der Hitze wird es zerstört und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. Es ist etwas schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser, in Weingeist schwieriger löslich; die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch; weder Gallustinktur noch Sublimat fällt die wässerige Lösung, aber *salpetrige Säure färbt sie blau*, Chlor, Hydrothionsäure, Zinnchlorür, Kali und Magnesia zerstören die Farbe nach und nach. Beim Verdampfen wird die blaue Flüssigkeit bald blutroth. — Mit Säuren bildet das Surinamin kristallisirbare, sauer reagirende, weifse, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen, die leicht in Wasser löslich sind.

Jamaicin.

Von *demselben Chemiker* in der Rinde von *Geoffraea inermis* (?) gleichzeitig entdeckt. — Wird wie Surinamin erhalten. — Es kristallisirt aus seiner Lösung in bräunlichgelben und durchsichtigen quadratischen Tafeln von bitterm Geschmack, geruchlos, luftbeständig. In der Wärme sind die Kristalle leicht schmelzbar, bei starker Hitze werden sie auch zerstört, entwickeln ammoniakalische Dämpfe und verbrennen bei Luftzutritt, ohne einen Rückstand zu lassen. Chlor färbt sie roth. In Wasser ist das Jamaicin leicht löslich, etwas weniger leicht in Weingeist; die Lösungen reagiren auch weder sauer noch alkalisch. *Sublimat* und *Gallustinktur* bilden *gelbe Niederschläge.* — Mit Säuren bildet es auch kristallisirbare, gelbe, bitterschmeckende Salze, die sauer reagiren, aber die Säure, wenn sie flüchtig ist, (eben so wenig wie die Suraminsalze) in der Hitze nicht fahren lassen. (Vergl. Dissertatio inauguralis chemica sistens analysin chemicam corticis Geoffroyae jamaicensis nec non surinamensis ect. auctore *G. F. Hüttenschmidt*, Heidelbergae 1824, und Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 251.)

Berberin. — Färbender Bestandtheil der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Zusammensetzung s. S. 564. — Von *Buchner*, Vater und Sohn, zuerst rein dargestellt und untersucht. — Man übergiefst die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, läfst es damit einige Stunden digeriren, giefst ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgeprefst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 p. c. warm behandelt, die braungefärbten Tinkturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der gröfste Theil des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen Kristalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser von anhängendem Extracte befreit und in kochendem Wasser gelöst, wo beim Erkalten Berberin niederfällt, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Wurzelrinde enthält ungefähr 1,3 p. c. dieses Stoffs. — Das Berberin bildet ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes, lebhaft hellgelbes Pulver. Beim Erkalten einer kochendheifs gesättigten wässerigen oder alkoholischen Auflösung schiefst es in strahlenförmig zusammengesetzten Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter, ist geruchlos und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben; es ist in 500 Th. Wasser von 12° löslich; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 p. c. löst $^1/_{250}$ seines Gewichts; in kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnifs löslich; Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen etwas Berberin auf; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es unlöslich. Von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure wird das Berberin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverändert gefällt. Schwächere Säuren lösen das Berberin auf und lassen es beim Verdampfen unverändert fallen. Mit Gerbsäure bildet es eine in Wasser unlösliche braungelbe Verbindung. Trockenes Chlor färbt es blutroth, in einer Berberinauflösung entsteht durch Chlor ein brauner, in Wasser unlöslicher, theilweise in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali auflöslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abgeschieden wird. Mit den Alkalien und mehreren Erden geht das Berberin, unter Verdunkelung seiner Farbe, wirkliche Verbindungen ein; Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Beim Verdampfen einer ammoniakalischen Auflösung von Berberin erhält man braune Kristalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässerigem Aetzkali, so wird es, ohne Ammoniakentwickelung, in eine braune harzähnliche Masse verwandelt. Bleioxid-, Zinkoxid- und Eisenoxidul-Salze werden durch Berberin nicht gefällt; die Silberverbindung enthält 25,98 p. c. Silberoxid. Brom-, Iod- und Schwefelcyan-Kalium wird durch eine wässerige Auflösung von Berberin hellgelb, Cyankalium rothgelb, Blutlaugensalz gelbgrün, Schwefelkalium gelbbraun gefällt. — Das Berberin bildet mit Säuren gelbe, kristallinische Verbindungen, die man durch Auflösen des Berberins in Alkohol und Zusatz von sehr verdünnter Säure erhält. (*Kemp.*) — Das Berberitzengelb von *Brandes* ist unreines Berberin. — Das Berberin wird zum Gelbfärben benutzt.

Piperin.

Formel und Zusammensetzung s. S. 564.

Von *Oerstedt* 1820 entdeckt. — Es findet sich im weifsen, schwarzen und langen Pfeffer (von *Piper nigrum* und *P. longum*).

§. 254. *Darstellung:* Man extrahirt gepulverten weifsen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht, destillirt den Weingeist von dem Auszug ab und versetzt das zurück-

bleibende Extract mit Kalilauge, wodurch Harz aufgelöst wird, während unreines Piperin ungelöst bleibt. Es wird mit Wasser gewaschen und in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst. Beim freiwilligen Verdunsten schiefst Piperin an, welches man durch wiederholtes Umkristallisiren rein erhält. *(Poutet.)* — Schwarzer Pfeffer liefert weniger leicht ein reines Piperin.

§. 255. *Eigenschaften:* Weifse, durchsichtige, vierseitige, schief abgestumpfte Prismen, bei rascher Kristallisation zarte, lockere, zusammenhängende Nadeln; geschmack- und geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch alkalisch, schmilzt bei 100°, nicht flüchtig, liefert bei der trockenen Destillation ammoniakhaltige Produkte. In kaltem Wasser ist das Piperin unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem; leichtlöslich in Alkohol, namentlich in kochendem, die Auflösung wird durch Wasser gefällt; löslich in 100 Th. Aether bei gewöhnlicher Temperatur, etwas löslich in fetten und flüchtigen Oelen; die Auflösungen schmecken sehr scharf, pfefferartig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel blutrother Farbe auf, Wasser schlägt daraus Piperin nieder. Salpetersäure färbt es rothgelb, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Das Piperin ist eine schwache organische Basis ohne alkalische Reaction, allein es verbindet sich mit Säuren, sein salzsaures Salz mit Platinchlorid zu constanten Verbindungen. In trocknem salzsaurem Gase nimmt feingepulvertes Piperin an Gewicht zu und färbt sich gelb, bei gelindem Erwärmen ist die Gewichtszunahme stärker; die Verbindung enthält 13,74 p. c. Salzsäure, sie schmilzt und erstarrt kristallinisch, sie wird durch Wasser zerlegt unter Abscheidung des Piperins. In Weingeist ist die salzsaure Verbindung löslich; versetzt man sie mit Platinchlorid und läfst an der Luft verdampfen, so kristallisirt eine Doppelverbindung in orangegelben kleinen Wärzchen, sie ist in Weingeist, selbst in ätherhaltigem, leicht löslich. *(Varrentrapp* und *Will.)* Concentrirte warme Salzsäure löst das Piperin, ebenso Essigsäure. Beim Verdampfen entweicht die Säure vollständig. In alkalischen Flüssigkeiten ist es nicht löslich.

Menispermin. Von *Pelletier* und *Couerbe* in den Schalen der Kokkelskörner entdeckt. Man behandelt das alkoholische Extract erst mit kaltem Wasser, dann zieht man es mit warmem angesäuertem Wasser aus, fällt die braune Lösung durch Alkali und zieht den Niederschlag mit höchst verdünnter Essigsäure aus, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt. Oder am besten zerstöfst man die ganzen Kokkelskörner, kocht sie mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab, kocht das Extract mit Wasser und filtrirt siedendheifs. Beim Erkalten, vorzüglich durch Zusatz von einigen Tropfen Säure, kristallisirt das Picrotoxin (s. S. 508) heraus. Das in reinem kochendem Wasser Unlösliche wird nun mit säurehaltendem ausgezogen, mit Alkali gefällt, aus dem körnigen Niederschlag durch wenig kalten Alkohol eine fremde gelbe Substanz ausgezogen und das *Menispermin* zuletzt in Aether gelöst, aus dem es beim Verdampfen kristallisirt. Der Aether läfst eine schleimige Substanz zurück, die man in wasserfreiem Alkohol löst, bei 45° verdunstet und kristallisirt erhält; es ist das *Paramenispermin.* — Das Menispermin ist weifs, undurchsichtig, kristallisirt in vierseitigen Prismen. Es ist geschmacklos, soll nicht giftig seyn, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus es kristallisirt erhalten werden kann; es löst sich in

verdünnten Säuren und bildet damit Salze, von denen das schwefelsaure in Prismen kristallisirt, bei 165° schmilzt, in stärkerer Hitze wird es braun. — Zusammensetzung s. S. 564.

Paramenispermin hat dieselbe Zusammensetzung, schmilzt bei 250°, verdampft in Gestalt eines weifsen Rauches, der in Gestalt von Schnee sich sehr bald anlegt. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Aether, am leichtesten wird es von heifsem Alkohol gelöst. Verdünnte Säuren lösen es auf, ohne davon neutralisirt zu werden und ohne damit Salze zu liefern.

Harmalin. — Zusammensetzung und Formel siehe S. 564. — Von *Göbel* in dem Samen von *Peganum Harmala* entdeckt, worin es an Phosphorsäure gebunden enthalten ist. — Die gepulverten Samen der in den südrussischen Steppen sehr häufig wachsenden Pflanze werden mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug mit wässeriger Kalilösung gefällt und der mit Wasser gewaschene Niederschlag mit siedendem absolutem Alkohol behandelt. Die aus dem Filtrat sich absetzenden Kristalle werden mit Essigsäure gesättigt, die Auflösung, nach der Entfärbung mittelst Pflanzenkohle, mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Niederschlag nochmals in Alkohol umkristallisirt. — Das Harmalin bildet durchscheinende, ins Bräunlichgelbe spielende rhombische Säulen, mit ein- und zweigliedrigen Octaederflächen. Es besitzt einen schwach bittern, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citrongelb, ist in Wasser und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, stöfst unangenehm riechende, weifse Dämpfe aus, entzündet sich und hinterläfst eine glänzende Kohle, die vollständig verbrennt. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so erhält man, unter partieller Zersetzung, ein weifses, mehliges Sublimat. Das Harmalin stumpft die Säuren ab und bildet damit gelbgefärbte, gröfstentheils leichtlösliche, zum Theil kristallisirbare Salze, aus welchen es durch ätzende Alkalien sich unverändert abscheiden läfst. Durch Oxidation geht das Harmalin in einen rothen, von *Göbel Harmala* genannten Farbstoff über, welcher mit Säuren rothe Salze bildet, in Wasser unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol aber in allen Verhältnissen löslich ist. — Das *Harmalaroth* ist das zum Färben von Zeugen zubereitete Pulver der Samen, es enthält, statt des ursprünglichen gelben phosphorsauren Harmalins, *rothes, phosphorsaures Harmala.* Es ist braunroth, ähnlich der gepulverten Cochenille, und färbt mit Thonbeize versehene Seide oder Wolle, je nach dem Grade der Verdünnung der mit einem Alaunzusatz bereiteten Abkochung, vom dunkeln Ponceau bis zum hellsten Blafsroth. (*Göbel.*) — Das Harmalin enthält kein Kristallwasser; die salzsaure Verbindung wird durch Platinchlorid gelb gefällt. (*Varrentrapp* und *Will.*)

Theobromin. — Zusammensetzung siehe S. 564. — Von *Woskresensky* in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) entdeckt. — Man behandelt die gepulverten Bohnen mit heifsem Wasser, fällt den klaren Auszug mit essigsaurem Bleioxid und verdampft die vom Blei befreite Flüssigkeit. Der Rückstand wird wiederholt in kochendem Alkohol gelöst, wo man das reine Theobromin als weifses kristallinisches Pulver erhält. Es ist schwach bitter, verändert sich nicht an der Luft, verliert bei 100° nur 0,81 p. c. seines Gewichts und zersetzt sich erst über 250°, wo es ein kristallinisches Sublimat bildet. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, noch schwerer löslich in Alkohol und Aether. Durch Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt; Gerbstoff geht damit eine lösliche Verbindung ein; Quecksilberchlorid bringt in der wässerigen Auflösung einen weifsen Niederschlag hervor. (*Woskresensky.*)

Caffein, Thein, Guaranin.

Formel und Zusammensetzung siehe S. 564.

Der unter diesen drei Namen beschriebene Körper findet sich in den Caffeebohnen (Familie der Rubiaceen), den verschiedenen Theesorten

(Theaceen) und in dem Teig der Frucht von *Paullinia sorbilis* (Familie der Sapindaceen). Aus den Caffeebohnen wurde er von *Runge*, aus dem Thee von *Oudry* und aus der Guarana, einem von den Brasilianern geschätzten Heilmittel, von *Theodor Martius* zuerst dargestellt.

Aus den Caffeebohnen erhält man diese Materie am einfachsten, wenn sie mit Wasser wiederholt ausgekocht werden. Den heifsen Auszug versetzt man mit etwas essigsaurem Bleioxid und kocht ihn unter erneuertem Zusatz von feingepulverter Bleiglätte so lange, als die Flüssigkeit von basisch essigsaurem Bleioxid noch gelb gefällt wird. Sobald alle durch Bleioxid fällbare Materie entfernt ist, filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage heifs ab, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, mit Vermeidung eines Ueberschusses, und dampft sie nun nach Entfernung des gebildeten schwefelsauren Bleioxids bis zur Kristallisation ab. Die zuerst sich bildenden Kristalle trocknet man auf einem Ziegelstein und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen noch mehr Kristalle.

Aus dem Thee, oder wohlfeiler aus dem Theestaube, gewinnt man diesen Stoff nach der nämlihen Methode. *Mulder* kocht den Theestaub mit Wasser unter Zusatz von gebrannter Bittererde aus, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, und zieht aus dem Rückstand die Substanz mit warmem Aether aus, der sie nach dem Verdunsten rein hinterläfst. Bei Anwendung von Guarana verfährt man auf dieselbe Weise.

Caffein, Thein und Guaranin besitzen einerlei Zusammensetzung, im kristallisirten Zustande stellen sie sehr feine Nadeln dar, die sich von einer glänzendweifsen Seide kaum unterscheiden lassen, bei 100° verlieren sie 8 p. c. Kristallwasser (= 2 Atomen), wobei sie matt, glanzlos und leicht zerreiblich werden; ihr Geschmack ist schwach bitter, sie schmelzen bei 177,8° und sublimiren bei 384°,7 ohne Veränderung. Die bei 120° getrockneten Kristalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 98 Th. Wasser, 97 Alkohol und 194 Aether, sehr leicht in heifsem Wasser. Eine gesättigte kochende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem kristallinischen Brei von feinen Nadeln. Die wasserhaltigen Kristalle lösen sich bei 15° in 93 Th. Wasser, 158 Alkohol und 298 Aether. Aus Aether erhalten sind die Kristalle wasserfrei. Die wässerige Auflösung dieser Materie wird aufser durch Gerbsäure (Galläpfelaufgufs) durch kein Reagens gefällt. Diese Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, durch Auflösung bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhält man wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäfsigen grofsen Kristallen (*Herzog*), welche an der Luft erwärmt oder mit Wasser gewaschen ihre Säure wieder abgeben. Mit gewöhnlicher Salpetersäure kann es ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden. In concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen zerstört. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird die Substanz zersetzt, man beobachtet die Bildung von Ammoniak, cyansaurem und ameisensaurem Baryt. (*Mulder.*)

Die Salzverbindungen dieser Materie sind schwierig in reinem Zustande (frei von einem Ueberschufs oder Mangel an Säure) zu erhalten. Nach *Mulder* absorbiren 100 Theile 31 bis 35,49 Salzsäure, die auf nassem Wege dargestellten Kristalle enthalten 13,98 Salzsäure (*Herzog*), so dafs es ungewifs ist, ob das Atomgewicht derselben der Formel $C_8 H_{10} N_4 O_2$ oder $C_{16} H_{20} N_8 O_4$ entspricht. Nach der ersten sollte die salzsaure Verbindung 27, nach der andern 19 p. c. Salzsäure enthalten.

Anhang zu Caffein, Thein.

Obwohl über die Wirkung, welche Caffein und Thein auf den Organismus haben, keine andere Beobachtungen vorliegen, als dafs sie nicht narkotisch oder giftig sind, so kann man dennoch die Vermuthung nicht

zurückweisen, dafs dieser Stoff, in den Organismus gebracht, eine die Funktionen gewisser Organe befördernde Eigenschaft besitzen mufs. Die Menge der in dem Thee und Caffee genossenen Substanz ist so klein, dafs von einem Antheil an der Ernährung nicht die Rede seyn kann. Das Vorkommen eines und desselben Körpers in den Saamen und Blättern zweier verschiedener Pflanzengattungen, welche der Mensch, durch die Erfahrung geleitet, als zuträglich und nützlich für die Lebensfunktionen erkannt und in manchen Ländern zum täglichen Genusse gewählt hat, würde zu seltsam erscheinen, wenn gerade von diesem Stoffe die Hauptwirkung nicht abhängig wäre. Vergleicht man die Zusammensetzung des Caffeins und Theins mit der des Alloxans, so findet man, dafs beide bis auf den Sauerstoff einerlei Elemente in dem nämlichen Verhältnifs enthalten:

Caffein, Thein $= C_8 N_4 H_{10} O_2$
Alloxan $= C_8 N_4 H_{10} O_{10}$

und dafs sich Taurin (der stickstoffhaltige Bestandtheil der Galle) durch die Zusammensetzung des Caffeins plus einer gewissen Menge Sauerstoff und Wasser ausdrücken läfst:

$$C_8 N_4 H_{10} O_2 + H_{18} O_9 + O_9 = C_8 N_4 H_{28} O_{20} = \text{Taurin.}$$

Obwohl sich aus diesen Formeln keine Art von Schlüssen ziehen läfst, so verdienen sie dennoch beachtet zu werden, da man auf den Genufs von Caffein eine reichlichere Secretion von Harnstoff (*Lehmann*) und Galle beobachtet haben will.

Caffeebohnen.

Nach *Robiquet* und *Boutron* lieferte 1 Pfund Caffeebohnen

von Martinique	1,79	Grammen	= 32	Gran	Caffein,
Alexandrinischer	1,26	„	= 22	„	„
von Java	1,26	„	= 22	„	„
„ Mocca	1,06	„	= 20	„	„
„ Cayenne	1,00	„	= 19	„	„
„ St. Domingo	0,85	„	= 16	„	„

Die wässerige Abkochung der Caffeebohnen reagirt sauer, sie giebt abgedampft ein braungelbes Extract, welches einen bittern, etwas scharfen Geschmack besitzt und zum Theil in Alkohol löslich ist. Kalkhaltiges Wasser, womit man Caffeebohnen übergossen hat, nimmt eine grasgrüne Farbe an. Die Abkochung der Bohnen wird durch Kalkwasser, sowie mit Eisensalzen vermischt, grasgrün; sie wird durch Bleiessig citronengelb gefällt. Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, liefert eine (phosphorsauren) Kalk haltige saure Flüssigkeit, in welcher *Robiquet* die Gegenwart von Gallussäure vermuthet, welches sehr unwahrscheinlich ist, da sie nicht zum Kristallisiren gebracht werden kann. Die Bohnen nach dem Auskochen mit Wasser getrocknet und gepulvert, mit Aether kalt ausgezogen, geben an diesen nahe $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts eines in der Consistenz der Butter ähnlichen, grünlich gefärbten Fettes ab, was leicht schmelzbar ist und zum gröfsten Theil aus einem flüssigen Oele besteht, welches eine geringe Menge eines festen kristallinischen Fettes enthält. *Robiquet* und *Boutron* erhielten zuweilen aus den letzten ätherischen Auszügen der Bohnen Spuren einer kristallinischen schwefelhaltigen Substanz. Wasser, Alkohol und Aether entziehen den Bohnen über ein Drittel an löslichen Materien, zu denen noch ein wachs- und ein harzartiger Körper gerechnet werden mufs. Bei dem Rösten des Caffees verliert er $12\frac{1}{2}$ p. c. an seinem Gewichte, aufser Essigsäure ein empyreumatisches Oel, im Anfang von angenehmem, zuletzt von unangenehmem Geruch und beim Verkohlen von Kristallen von Caffein. Was beim Rösten des Caffees mit seinen verschiedenen Bestandtheilen vorgeht, ist unbekannt, was um so weniger auffallen kann, da man aufser dem Caffein keinen einzigen derselben mit einiger Sorgfalt untersucht hat. Die Asche der Caffeebohnen enthält koh-

lensaures, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxid.

Thee.

Nach der Untersuchung von *Mulder* enthalten 100 Theile der folgenden Theesorten:

	Chinesischer Thee.		*Javanischer Thee.*	
	Haysan. (grüner)	*Congo.* (schwarzer)	*Haysan.* (grüner)	*Congo.* (schwarzer)
Flüchtiges Oel	0,79	0,60	0,98	0,65
Blattgrün	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs	0,28	—	0,32	—
Harz	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbstoff	17,80	12,88	17,56	14,80
Theein	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff	22,80	19,88	21,68	18,64
Apothein, dunkler Farbstoff des schwarzen Thees durch Salzsäure ausziehbar	—	1,48	—	1,64
	23,60	19,12	20,36	18,24
Albumin	3,00	2,80	3,64	1,28
Faser	17,08	28,32	18,20	27,00
Asche	5,56	5,24	4,76	5,36

Das flüchtige Theeöl ist citrongelb, in der Kälte butterartig, leichter wie Wasser, von dem Geruch des Thees, betäubend.

Das Theein wird durch Gerbstoff gefällt, der Niederschlag löst sich in heifsem Wasser. Ein heifser Aufgufs von Thee enthält als Hauptbestandtheil flüchtiges Oel und gerbsaures Theein, was beim Erkalten niederfällt; Gummi und Extractivstoff verbessern den Geschmack des Aufgusses, insofern sie den des Gerbstoffes minder hervorstechend machen. Der grüne enthält mehr Gerbstoff wie der schwarze. Der Unterschied der verschiedenen Theesorten hängt ab von der Zeit, zu welcher die Blätter gepflückt werden; in einem Zwischenraum von drei Monaten sammelt man die kaum entwickelten, dann die halb ausgewachsenen, zuletzt die vollständig ausgebildeten; die untern Blätter des Strauchs werden für sich gesammelt; die Blätter werden zur Bewahrung ihrer Farbe noch denselben Tag getrocknet. In gelinder Wärme getrocknet behalten die Blätter ihre Farbe, in höherer Temperatur nehmen sie eine schwarzgrüne oder bräunlichgrüne Farbe an.

100 Thee

geben bei viermaligem Auskochen in Wasser an löslichen Theilen (Extract) ab:

Chinesischer schwarzer	*Extract.*	*Javanischer schwarzer*	*Extract.*
Congo	36,7		33,9
Pecco	34,5		38,0
Souchon	34,0		41,1
Kampoe	32,5		36,9
Bohee	29,5		37,1
Cuper Congo	29,0		—
grüner		*grüner*	
Haysan	44,4		37,2
Uxim	41,6		45,7
Joosjes	40,8		37,4
Schin	37,6		34,8
Tonkay	36,5		34,0
Jonglo	35,3		—

Die verschiedenen Theesorten hinterlassen nach dem Einäschern eine röthliche Asche, deren Farbe von Eisenoxid herrührt; die Farbe der Asche des chinesischen Thees ist viel mehr gefärbt wie die des javanischen, so dafs man durch den Unterschied in der Farbe der Asche diese Theesorten zu unterscheiden vermag. Diese Aschen enthalten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Kali, Eisen und Kieselerde. (*Mulder.*)

Guarana.

Die Samen der *Paullinia*, von welchen das Guaranin bereitet wird, enthalten aufser dem Marke, dem Gummi und Amylon, eine grünliche fette ölartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der Caffeeabsud) färbt, und Guaranin. Das letztere ist in den Samen mit Gerbsäure verbunden, und diese Verbindung läfst sich, da sie in kaltem Wasser unlöslich ist, aus beiden, aus Gerbsäure und Guaranin, direct darstellen. (*Berthemot* und *Dechastelus.*)

Allgemeine stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

Mit allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen bezeichnen wir eine besondere Klasse von Materien, von denen der eine oder der andere in keiner Pflanze fehlt; sie sind ungefärbt, ohne hervorstechenden Geschmack, ohne medicinische Eigenschaften und besitzen keinen bestimmten chemischen Charakter. Hierher gehören *Amylon* oder *Stärkmehl, Gummi, Schleim, Pectin, Holzfaser*, ihre Zersetzungsprodukte und die sich daran anreihenden Verbindungen.

Stärkmehl (Amylum).

Synonyme: Satzmehl (Faecula) zum Theil, Kraftmehl, Amidon.

Das Stärkmehl war den alten Griechen schon bekannt. Es soll auf der Insel Chios entdeckt worden seyn. — Dasselbe kommt in vielen Pflanzen vor, wie in den Samen aller Gräser (der Getreidearten u. s. w.). Auch in den meisten Samen der Dicotyletonen (Hülsenfrüchte, Kastanien, Eicheln u. s. w.). — In den Kartoffeln (von Solanum tuberosum), dem Manihot (Janipha [Jatropha] Manihot), den Zwiebeln der Zeitlose (Colchicum autumnale); Salap (von Orchis Morio etc.), jedoch nur in geringer Menge; Aron (Arum maculatum); in den Wurzelknollen und Sprossen vieler Scitamineen, als Curcuma angustifolia, Curc. leucorrhiza *R.* u. a., Maranta, Sagittaria, Iris, Mechoakanne, Jalappe, den Bataten, der Belladonna-, Osterluzey-, Kolumbo-, Dioscorea-, Bryonia-Wurzel, überhaupt in den meisten Wurzeln; dem Stock von Aspidium Filix mas, Polypodium vulgare; im Stamme vieler Palmen (Sagus farinifera, Rumphii, Cycas circinalis, C. revoluta, Caryota urens etc.). In manchen Rinden, China, Canell, Geoffraea; Obstarten, z. B. Aepfeln u. s. w.

Man bereitet das Stärkmehl im Grofsen meistens aus Getreide: Weizen wird im Wasser macerirt, bis er stark aufgequollen, weich und, zwischen den Fingern gedrückt, milchig ist, dann wird er unter Wasser in Säcken geknetet, oder unter Mühlsteinen so lange gepreſst, als das Wasser milchig wird, oder zwischen Walzwerken zerquetscht und mit Wasser angerührt; das Stärke-haltende Wasser wird durch ein Haarsieb abgelassen. Die Stärke lagert sich ab. Den obenauf befindlichen Kleber zieht man ab, reinigt die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser (zuweilen wird sie auch mit Weingeist gewaschen), und trocknet sie an der Luft. Oder geschroteter Weizen wird mit Wasser zu Brei angerührt, der

sauren Gährung überlassen, in Säcken unter Wasser die Stärke ausgetreten, und wie vorher verfahren. — Aus Kartoffeln, Möhren, der Wurzel von Maranta arundinacea, Curcuma angustifolia und leucorrhiza, Tacca pinnatifida, Arracascha esculenta u. s. w. bereitet man sie, indem dieselben wohl gereinigt, zerrieben, mit Wasser geknetet und ausgewaschen werden, so lange dieses milchig durch ein feines Haarsieb läuft. Die abgesetzte Stärke wird wie oben gereinigt und getrocknet. — Die Tapiocca erhält man, indem die frische Wurzel von Janipha Manihot zerrieben, und der Saft ausgepreſst wird, aus welchem sich das Stärkmehl absetzt, welches wohl gewaschen und getrocknet wird. — Die *Sago* ist eine Art Stärke, welche sich im hohlen Stamm obengenannter Palmen befindet. Sie wird mit Wasser herausgespült, noch feucht durch Durchschläge getrieben, und in warmer Luft oder künstlicher Wärme getrocknet, wodurch sie einen festen Zusammenhang erhält, und etwas hornartig durchscheinend wird. — Die *Mandiocca, Cassave,* ist der Rückstand von Tapioca, den man in gelinder Wärme in Pfannen unter Umrühren eintrocknet. Da hiebei Wärme auf das feuchte Stärkmehl einwirkt, so wird dieses zum Theil verändert (in Amidin umgewandelt. — Die Bereitung der Sago und Mandiocca aus Kartoffelstärke geschieht auf ähnliche Art). — Aus Linsen, Bohnen, Erbsen erhält man das Stärkmehl, wenn man sie, mit warmem Wasser übergossen, weich werden läſst, sodann in einem Mörser zerreibt, den Brei mit vielem Wasser verdünnt auf ein Sieb schüttet, wo das Stärkmehl mit dem Wasser durchfliefst, und beim ruhigen Stehen sich absetzt; durch wiederholtes Ausschlämmen mit frischem Wasser erhält man das Stärkmehl rein.

§. 256. Die *Eigenschaften* des Stärkmehls sind: Es ist ein blendend weiſses, zartes Pulver, welches beim Drücken knirscht. Unter der Lupe erscheinen die Stärketheilchen als wasserhell durchsichtige, theils kugelige, theils ovale oder stumpfeckige Körner von verschiedener Gröfse (die Kartoffelstärke ist grobkörniger, glänzender und rollt leichter als Weizenstärke, welche feucht leicht zusammenbackt und in länglich viereckigen Stückchen zerschnitten als *Stärke,* staubartig zertheilt als *Puder* vorkommt und fast die feinste Stärkmehlart ist; zwischen beiden inne steht das *Arrowroot,* mit welchem das *Tikkur* und die *Tapiocca* übereinkommt). *Sago* kommt in rundlichen Körnern von der Gröfse eines Senfkorns und darüber mit blaſsröthlicher Farbe, als *rothe Sago (Sago rubra),* oder in kleinen unregelmäſsigen höckerigen Klümpchen von weiſser Farbe und durchscheinend, *weiſse Sago (Sago alba),* vor. (In Frankreich kommt jetzt Sago von braunrother Farbe vor, von welcher viel Rühmens gemacht wird. Es scheint gewöhnliche Sago zu seyn, die mit rothem Bolus gefärbt ist.) Die weiſse Kartoffelsago kommt in sehr kleinen, kaum hirsenkorngroſsen, kugeligen Körnchen vor. Die *Mandiocca* besteht aus unregelmäſsigen Körnern und staubartigen Theilchen von weiſslicher oder gelblicher Farbe. — Das Stärkmehl ist ferner geschmack- und geruchlos; luftbeständig; spec. Gewicht 1,53. Im lufttrockenen Zustande enhält es 12 bis 18 p. c. Wasser, welches es nur beim anhaltenden Erhitzen über dem Wasserbad zum Theil verliert. Im luftleeren Raum bei 20° getrocknet behält es 9 p. c. Wasser zurück. Mit Feuchtigkeit gesättigt enthält es 35 p. c. und naſs gepreſst 45 p. c. Wasser *(Payen).* In kaltem Wasser ist das Stärkmehl unlöslich, ebenso in Alkohol

und Aether. Das aus den Pflanzen gewonnene Stärkmehl ist nicht rein, es enthält Fette, Wachs, oder cautschuckähnliche Materien, von denen es nur schwierig zu befreien ist. Kartoffel-, Weizen-, Bohnen-, Linsen- und Erbsen-Stärkmehl erhält man rein, wenn sie mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol gekocht werden. Die alkoholische Flüssigkeit verliert hierbei ihre alkalische Reaction und nimmt meistens eine fette Säure auf. Zur völligen Reinigung wird dieses Stärkmehl zuerst mit reinem Weingeist und dann mit Wasser ausgewaschen. *Payen* bekam durch Auswaschen des Kartoffelstärkmehls mit Alkohol, nachdem er den Alkohol abdestillirt hatte, einen ölartigen Rückstand (aus 5 Kilogr. Kartoffelstärkmehl 2,5 Grm. fette Substanz), welcher ein krystallisirbares Fett und Kartoffelfuselöl (?) enthielt; allein das Kartoffelfuselöl, was im Alkohol gelöst wird oder gelöst ist, geht mit den Alkoholdämpfen bei der Destillation über und kann nicht im Rückstand bleiben.

Setzt man lufttrockenes Kartoffelstärkmehl in einem offenen Gefäfse einer Temperatur von 200° aus, so verliert es eine gewisse Quantität Wasser, nimmt eine schwache Ambrafarbe an und erhält jetzt die Fähigkeit, sich zum gröfsten Theil in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit zu lösen. Wird dasselbe Stärkmehl (lufttrocken) in einem gut verschlossenen Gefäfse sehr rasch einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so schmilzt es zu einer gleichförmigen durchscheinenden Masse; dieses Schmelzen wird durch seinen Wassergehalt bedingt; vollkommen trockenes Stärkmehl schmilzt nicht (*Payen*), erhält jedoch durch den Einfluss der hohen Temperatur die Löslichkeit in kaltem Wasser. (*Payen.*)

Wirkung des heifsen Wassers auf Stärkmehl.

Eine Mischung von 1 Th. Stärkmehl mit 15—20 Th. Wasser wird bei 55° schleimig, bei 72° bis 100° entsteht eine dicke gelatinöse Masse, bekannt unter dem Namen *Kleister*, *Papp* (*empois*). Der mit gereinigtem (s. o.) Stärkmehl bereitete Kleister ist durchsichtig oder durchscheinend, mit gewöhnlichem Stärkmehl erhält man ihn trübe, milchähnlich. Der Kleister von Weizen- und Reis-Stärkmehl (welche die kleinsten Körnchen haben) ist zusammenhängend, schmierig, der Kleister von Kartoffelstärkmehl hingegen gallertartig.

Ueber den Zustand, in welchem das Stärkmehl in diesem Kleister enthalten ist, war man lange Zeit in Zweifel, bis durch neuere Versuche von *Guerin* und *Payen* bewiesen worden ist, dafs die Kleisterbildung mehr in einer Aufquellung, als in einer wirklichen Auflösung beruht.

Verdünnt man frischen Kleister mit sehr vielem Wasser und gieſst die Mischung auf ein Filter, so geht eine klare Flüssigkeit hindurch, die man früher für eine Auflösung eines veränderten Stärkmehls, von *Amidin* hielt, verschieden von den auf dem Filter zurückbleibenden gallertartigen Theilen durch seine Auflöslichkeit in kaltem Wasser. Allein diese scheinbare Auflösung trennt sich bei dem Gefrieren in reines Wasser und in gallertartige Flocken, die sich in Wasser nicht mehr zertheilen. Dasselbe geschieht, wenn die oben erwähnte Auflösung im leeren Raume abgedampft wird, wo ein Rückstand bleibt, der in Wasser gallertartig aufschwillt, ohne sich vollkommen wieder zu lösen.

Wird die von frischem Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit mit einer Jodlösung vermischt, so entsteht eine dunkelblaue ganz durchsichtige Flüssigkeit, welche mit derselben Farbe durch Filtrirpapier geht. Allein es läfst sich durch gute Microscope erkennen, dafs die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, die in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Wenn diese scheinbare Lösung mit gallertartiger Thonerde, oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase vermischt wird, so schlägt sich die entstandene Jodverbindung nieder und die darüberstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Eine Gypsauflösung, $^1/_{10000}$ Chlorcalcium, sowie Säuren bewirken ebenfalls ihre Abscheidung von der Flüssigkeit. Kohle entfärbt die blaue

Lösung. Diese Erfahrungen berechtigen zu dem Schlusse, dafs die Wirkung des heifsen Wassers auf das Stärkmehl in der Bildung einer chemischen Verbindung beruht, welche grofse Mengen Wasser wie ein Schwamm mechanisch in sich aufnimmt, ähnlich wie diefs bei den Schleimen (Traganth, Salep etc.) geschieht.

Durch mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen des Kleisters mit Wasser erhielt *Vogel* eine bitterschmeckende gummihaltige Auflösung und einen gallertartigen unlöslichen Rückstand.

Der Kleister trocknet an der Luft zu einer gelblichen, durchscheinenden, hornartigen Masse ein, die sich durch Wasser wieder erweichen läfst und zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Gallerte wieder aufquillt.

Sich selbst überlassen wird der Kleister nach und nach dünnflüssig, bei eingemengten fremden Substanzen (Kleber) nimmt er einen süfsen Geschmack an und wird zuletzt ohne Gasentwickelung sauer. Es entsteht hierbei Trauben- (Stärke-) Zucker, zuletzt Milchsäure. Kleister aus Weizenmehl (ein Gemenge von Stärkmehl mit Kleber), Reismehl und andern Mehlarten erleidet diese Veränderung noch rascher, mit dem Unterschiede jedoch, dafs er zuletzt übelriechend (von freiwerdendem Schwefelwasserstoff) wird, und bei Zusatz von Alkalien Ammoniak entwickelt.

Die von einem mit Wasser sehr verdünnten Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit wird durch Baryt- und Kalkwasser in weifsen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder lösen. *Phosphorsaurer Kalk* wird in einer Abkochung von Stärkmehlkleister in bemerklicher Menge gelöst. *Basisch essigsaures* und *salpetersaures Bleioxid* bringen in dieser Flüssigkeit dicke weifse Niederschläge hervor; sie wird durch Zusatz von *Alkohol* in der Form eines durchscheinenden weifsen Gerinnsels gefällt, was in reinem Wasser vollkommen wieder verschwindet. Durch *Gerbsäure* entsteht darin anfänglich eine milchige Trübung, später setzt sich eine durchscheinende zähe Masse in dieser Mischung ab, welche in der Wärme wieder verschwindet. Pflanzenstoffe, welche Gerbsäure und Stärkmehl enthalten, geben deshalb beim Abkochen klare Flüssigkeiten, die sich beim Erkalten trüben, während der kalte Auszug ein Extract liefert, was sich in kaltem und warmem Wasser klar auflöst. (Unterschied des kalt- und warmbereiteten Ratanhiaextractes.)

Durch Säuren wird das Stärkmehl in *Dextrin*, zuletzt in Zucker verwandelt, durch Alkalien in Dextrin (?). Mit Iod bildet es eine Verbindung von indigblauer Farbe; durch Brom wird es feuergelb gefärbt.

Verhalten des Stärkmehls zu Säuren.

Verhalten in der Kälte. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Pflanzensäuren haben auf Stärkmehl in seinem gewöhnlichen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung; die erstere wird in Stärkezuckerfabriken angewendet, um das frisch dargestellte Stärkmehl in feuchtem Zustande aufzubewahren und vor dem Schimmeln zu schützen. Die im Winter aus Kartoffeln z. B. dargestellte Stärke, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, hält sich Monate lang ohne Veränderung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl unter Erhitzen verkohlt. Kalt damit zusammengerieben wird es bei Zusatz von Wasser vollkommen löslich und in *Dextrin* verwandelt.

Gegen sehr concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) verhält sich das Stärkmehl auf eine eigenthümliche Weise, sie geht nämlich eine Verbindung damit ein, die von *Braconnot* entdeckt und mit *Xyloidin* bezeichnet worden ist.

Xyloidin. Kartoffelstärke mit Salpetersäure in einem Porcellanmörser zusammengerieben, löst sich zu einer durchscheinenden schleimigen Gallerte ohne Gasentwickelung auf, welche durch Zusatz von reinem Wasser zu einer weifsen, käsigen, in Wasser völlig unlöslichen Masse gefällt wird. Der entstandene Niederschlag, gewaschen und getrocknet, stellt das Xyloidin dar.

Das Xyloidin ist weifs, pulvrig, geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, durch Iodauflösung wird es gelb gefärbt. In siedendem Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird es weich und klebrig, ohne sich bemerklich zu lösen. In concentrirter Salzsäure ist es in der Wärme löslich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine klare Lösung, die durch Wasser nicht getrübt wird. Es ist leicht löslich in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und giebt beim Sieden damit Oxalsäure, keine Schleimsäure. Alkalien fällen es aus der kalten Lösung. In starker Essigsäure ist es leicht zu einem dicken Schleime löslich, der durch Wasser zu einer festen weifsen Masse coagulirt wird. Die essigsaure Lösung giebt eingetrocknet eine durchsichtige Masse, auf Papier und Holz gestrichen einen glänzenden firnifsartigen Ueberzug, der der Wirkung des Wassers vollkommen widersteht. In der Kälte ist es in Ammoniak und kaustischer Kalilauge nicht auflöslich, es wird aber klebrig und durchscheinend; beim Kochen erfolgt ein braune Auflösung. Das Xyloidin ist in Alkohol nicht oder sehr wenig löslich. Indiglösung wird in Berührung mit Xyloidin nicht entfärbt. Es ist im hohen Grade leicht entzündlich.

Sägespäne, Leinwand, Baumwolle liefern beim Erwärmen mit starker Salpetersäure ohne Gasentwickelung eine schleimige Lösung, aus der man durch Wasser ebenfalls Xyloidin erhält. *Traganthgummi, arabisches Gummi, Inulin* und *Saponin* (aus der Rinde von *Gymnot. canadensis*) liefern es ebenfalls, begleitet von einem andern Zersetzungsprodukt von bitterm Geschmack. Das Gummi aus Leinwand, feiner Rohrzucker, Mannit und Milchzucker geben kein Xyloidin.

Pelouze beobachtete, dafs die schleimige Auflösung der Kartoffelstärke in Salpetersäure, sich selbst überlassen, nach und nach die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickoxidgas annimmt, und dafs sie bei längerem Stehen ihre Eigenschaft, durch Zusatz von Wasser Xyloidin fallen zu lassen, vollständig verliert. Bei diesem Zeitpunkte abgedampft, erhält man eine zerfliefsliche sehr saure Masse, welche keine Oxalsäure enthält. (Es wird hierbei eine von der Zuckersäure verschiedene stickstofffreie Säure neben Ameisensäure gebildet.)

Das Xyloidin ist nach *Pelouze* nach der Formel $C_6 H_8 O_4 + N_2 O_5$ zusammengesetzt.

Versetzt man ein Gemenge von Kartoffelstärkmehl und starker Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich viel Stickoxidgas und Wasser fällt daraus eine kleisterartige Substanz, welche getrocknet und mit Alkohol gekocht sich theilweise löst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung schlägt sich eine weifse unkristallinische Materie nieder, welche im Wasser zusammenbackt, an den Zähnen klebt und dem Wachse gleicht, aber nicht schmilzt. Diese Produkte verdienen eine genauere Untersuchung.

Verhalten in der Wärme. In einer Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser löst sich das Stärkmehl in der Wärme vollkommen auf und diese Auflösung giebt bei der Destillation unter starkem Aufblähen eine reichliche Menge Ameisensäure, welche von einem die Augen stark reizenden flüchtigen Oele begleitet ist, während sie schwarz wird und eine poröse in Wasser unlösliche Masse hinterläfst.

Erhitzt man Kleister von Weizenstärkmehl unter Zusatz von Salzsäure, so wird die Mischung dünnflüssig, sie bleibt aber trübe und hinterläfst beim Filtriren auf dem Filter eine gelatinöse Masse, welche durch Iod nicht mehr blau gefärbt wird. Die durch das Filter gehende Flüssigkeit wird anfänglich durch Iodtinktur blau niedergeschlagen, bei längerem Stehen verliert sie diese Eigenschaft völlig. Die frische Auflösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach unveränderte Stärkesubstanz. Aus der Auflösung von Stärkmehl in verdünnter Schwefelsäure erhält man durch Zusatz von Alkohol ein weifses Coagulum, welches keine Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. (*Keller, A. W. Hofmann.*) Bei gelindem Erwärmen verwandelt sich das Stärkmehl in *Dextrin*.

Dextrin. Eine Mischung von 1000 Th. Kartoffelstärke mit 60 Th. Weinsäure, welche eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäfse einer Temperatur von 125° ausgesetzt wurde, gab, mit Kreide gesättigt, beim Abdampfen auf $^1/_3$ eine durchscheinende gallertartige Masse, die beim Trocknen den glasigen, muschligen Bruch und alle Eigenschaften des arabischen Gummi's zeigte (*Couverchel*); sie besafs einen faden, schleimigen Geschmack und enthielt etwas Traubenzucker, der sich durch Auflösen in Wasser und Fällung mittelst Alkohol entziehen liefs. Das in Alkohol unlösliche Produkt der Einwirkung der Säure auf das Stärkmehl hat den Namen *Dextrin* von der Eigenschaft seiner wässerigen Lösung, den polarisirten Lichstrahl nach Rechts abzulenken, erhalten. Es entsteht bei der Auflösung von Amylon in verdünnten Mineralsäuren, und ist das erste Produkt, was bei seinem Uebergang in Zucker (Stärkezucker) gebildet wird; daher es stets bei seiner Darstellung mehr oder weniger von Zucker begleitet ist. Am leichtesten erhält man das Dextrin, wenn man in Kleister verwandeltes Stärkmehl (100 Theile) mit einem warmen Auszug von (5 Theilen) Gerstenmalz einer Temperatur von 60—65° aussetzt. Sehr rasch verliert die Mischung ihre kleisterartige Beschaffenheit und wird schleimig; sobald die Flüssigkeit von Iodauflösung nicht mehr gefärbt wird, ist die Umwandlung als vollendet anzusehen. Je nach der Menge des angewendeten Malzes und der Dauer der Digestion hat man in der Flüssigkeit mehr oder weniger Zucker (siehe *Diastase*). Setzt man der Mischung Hefe zu, so geht die Flüssigkeit in Gährung über, aller Zucker verschwindet und in der schleimigen Flüssigkeit bleibt das Dextrin zurück. In diesem Zustande ist das Dextrin in dem Bier enthalten, was seine schleimige Beschaffenheit davon erhält. Die Mischung von Zucker und Dextrin wird durch Gerbesäure, durch Galläpfeltinktur, durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, durch Iod nicht blau gefärbt, ein Verhalten, was sie wesentlich von dem Amylon unterscheidet.

Durch Behandlung mit 84procentigem Alkohol, in welchem das reine Dextrin unlöslich, der Zucker leicht löslich ist, kann man den Zucker vom Dextrin scheiden. Am besten geschieht diefs, wenn eine concentrirte wässerige Lösung mehrmals mit 84procentigem Alkohol gefällt wird, wodurch sich das Dextrin in Gestalt eines dicken Syrups unlöslich abscheidet, während der Zucker in Auflösung bleibt.

In einem warmen Luftstrom getrocknet stellt das Dextrin eine nicht kristallinische Masse dar von 1,25 spec. Gewicht, welche die physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi's besitzt, sie ist aber wesentlich davon durch die Leichtigkeit verschieden, mit welcher sie durch verdünnte Schwefelsäure und einen warmen Malzauszug vollständig in Zucker übergeführt werden kann; sie liefert ferner, mit Salpetersäure oxidirt, keine Schleimsäure. Die mit Aetzkali versetzte Auflösung von Dextrin läfst sich mit verdünntem schwefelsaurem Kupferoxid vermischen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Man erhält eine tief blaugefärbte Flüssigkeit, die, auf 85° erwärmt, rothes Kupferoxidul unter Entfärbung absetzt, eine Eigenschaft, die das arabische Gummi und die Schleime unter denselben Umständen nicht zeigen.

Das Dextrin löst sich leicht in Weingeist von 30 p. c. Alkoholgehalt, schwieriger in 45procentigem, es ist unlöslich in 80procentigem. Eine bei 24° gesättigte Auflösung von Dextrin in 56procentigem Weingeist setzt beim Abkühlen wasserhaltiges Dextrin in der Form eines Syrups ab, diese Auflösung wird durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxid nicht getrübt; versetzt man hingegen eine wässerige Dextrinauflösung mit Ammoniak und mischt sie mit basisch essigsaurem Bleioxid, so erhält man einen reichlichen weifsen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Dextrin mit Bleioxid enthält.

Eine Mischung von Holzgeist mit concentrirter wässeriger Dextrinlösung wird ferner durch eine Auflösung von Baryt in Holzgeist niedergeschlagen. Der Niederschlag ist *Dextrin-Baryt.*

Leiocome. Unter diesem Namen kommt im Handel eine durch den Einfluſs einer höheren Temperatur in kaltem Wasser löslich gemachte Kartoffelstärke vor, welche in Cattun- und andern Fabriken als Verdickungsmittel anstatt des arabischen Gummi's angewendet wird. Ein sehr gutes Verfahren, um Leiocome von möglichst heller Farbe zu gewinnen, besteht darin, daſs man 400 Th. Kartoffelstärke mit einer Mischung von 20 Tk. Wasser und einem Theil Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) befeuchtet, gut durcheinander arbeitet, an der Luft trocknet und alsdann einer Temperatur von 108 bis 120° aussetzt, bis alle Salpetersäure vollständig entfernt ist. Bei der Siedhitze des Wassers einige Zeit erhalten, bleibt diese Mischung weiſs und wird mit kaltem Wasser dick und schleimig, ohne sich aber vollständig zu lösen; in heiſsem Wasser ist sie hingegen zu einer klaren, nicht gallertartigen Flüssigkeit löslich. In höherer Temperatur getrocknet wird sie schwach gelblich und löst sich alsdann wie Gummi im Wasser. Durch den bloſsen Einfluſs einer höheren Temperatur (150°) erhält die Stärke die Eigenschaften des Dextrins, allein es färbt sich in diesem Fall und nimmt eine hellbraune Farbe an. (*Payen.*) Dem im Handel vorkommenden Leiocome kann man durch Behandlung mit Alkohol den braunen Farbstoff entziehen, doch ist der Rückstand nicht reines Dextrin, sondern er enthält stets ein gewisse Menge Amylon eingemengt.

Iod-Stärkmehl. Die Eigenschaft des Stärkmehls, mit Iod eine indigoblaue Verbindung zu bilden, wurde zuerst von *Gaultier de Claubry* beobachtet; sie wird als ein sehr empfindliches Reagens auf Iod benutzt. Einige Eigenschaften der in Wasser löslichen Verbindung des Iods mit Stärkmehl sind S. 646 schon angeführt. Die blaue Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt, ebenso durch Alkohol, ein groſser Ueberschuſs von Alkohol entzieht namentlich beim Erwärmen der Verbindung alles Iod.

Löst man in der von sehr verdünntem Stärkekleister abfiltrirten klaren Flüssigkeit Iodkalium auf und setzt nun Chlorwasser zu, so schlägt sich die Verbindung von Stärkmehl mit Iod als blaues Pulver nieder. (*Böttger.*) Der Niederschlag enthält Spuren von Salzsäure, er löst sich in reinem Wasser.

In einem ähnlichen Zustande erhält man das Iodstärkmehl, wenn Stärkekleister mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, so daſs eine klare Auflösung entsteht, die man mit einer Auflösung von Iod in Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag löst sich in reinem Wasser, nicht in säurehaltigem oder salzhaltigem Wasser. Man bringt ihn auf ein Filter, läſst ihn abtropfen und wäscht ihn mit kleinen Portionen Wasser, bis die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt durchfließt. Die feuchte zurückbleibende blaue Masse trocknet man unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Das auf diesem Wege dargestellte Iodstärkmehl ist eine gummiartige, schwarzblaue, glänzende, zerreibliche Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und klebrig wird. Auf dem angegebenen Wege dargestellt enthält sie Salzsäure. Die dunkelblaue Auflösung der Iodstärke wird beim Kochen farblos, beim Erkalten wieder blau gefärbt. Die Entfärbung wird durch eine Trennung von Iod bewirkt, was sich beim Sieden mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Nimmt man zur Auflösung soviel Wasser, daſs das sich abscheidende Iod gelöst bleibt, so wird nach dem Erkalten die Verbindung mit ihrer ursprünglichen Farbe wieder hergestellt; durch fortgesetztes Kochen kann alles Iod verflüchtigt werden, so daſs die Farbe beim Erkalten nicht wieder erscheint. Zusatz von Iodtinktur färbt alsdann die Flüssigkeit wieder blau, ein Beweis, daſs die Stärke hierbei nicht wesentlich geändert wird; beim Kochen geht ein Theil des Iods in Iodwasserstoffsäure über, daher durch Zusatz von Chlor die blaue Farbe wieder erscheint. Die blaue Auflösung, welche man durch wässerigen Stärkekleister beim Zusatz von Iodtinktur erhält, behält ihre blaue Farbe jahrelang unverändert. Die salzsäure- oder schwefelsäurehaltige blaue Auflösung entfärbt sich hingegen beim Aufbewahren, theils indem sich Iod verflüchtigt, theils durch Verwandlung des Stärkmehls in Dextrin.

Die blaue Auflösung der Iodstärke in Wasser entfärbt sich unter Bildung von Iodwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff. Diese Entfärbung hat man als Mittel benutzt, um die Quantität von Schwefelwasserstoff in Mineralwassern zu bestimmen.

Durch starken Alkohol, durch alle Alkalien wird dem Iod-Stärkmehl das Iod entzogen, es wird entfärbt durch Chlor, Brom, schweflige Säure, arsenige Säure und Sublimat.

Die wässerige Auflösung des Iod-Stärkmehls entfärbt sich im Sonnenlichte sehr rasch unter Bildung von Iodwasserstoffsäure, und nimmt in diesem Fall ihre ursprüngliche Farbe durch Chlor, Salpetersäure etc. wieder an.

Nach *Lassaigne* enthält das Iod-Stärkmehl auf 1 At. Stärkmehl (C_{10} H_{20} O_{10}) 2 At. Iod, allein diese Verbindung enthält nach *Payen* freies Iod; es gelang letzterem nicht, Verbindungen zu erhalten, die über 4 p. c. Iod enthielten. Die nach der beschriebenen Methode dargestellte Iodstärke ist nicht analysirt.

Zur Entdeckung des Iods in Mineralwassern durch Stärke schlägt man verschiedene Wege ein. Am einfachsten vermischt man das zu prüfende Wasser mit etwas Stärkmehlkleister und setzt tropfenweise Salpetersäure zu; Chlorwasser kann zu demselben Zweck benutzt werden, doch nur mit grofser Vorsicht, da durch den geringsten Ueberschufs von Chlor die blaue Farbe wieder verschwindet. Man dampft auch häufig das Mineralwasser zur Trockne ab, übergiefst den Salzrückstand in einem verschliefsbaren Gefäfse mit concentrirter Schwefelsäure und hängt mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier in die Oeffnung des Gefäfses, die man nachher verschliefst. Die Erscheinung einer blauen Farbe ist in allen diesen Fällen ein Beweis für das Vorhandenseyn von Iodmetallen.

Vermuthet man Iodsäure in einer Flüssigkeit, so vermischt man sie mit Stärkmehlkleister und setzt nach und nach tropfenweise eine Auflösung von schwefliger Säure hinzu.

Nach diesen Verfahrungsweisen läfst sich $^1/_{40000}$ Iod in einer Flüssigkeit mit Sicherheit darthun.

Brom-Stärkmehl. Ein Auflösung von Stärkmehl in Salzsäure giebt mit Brom einen orangegelben Niederschlag, der sich beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur unter Verflüchtigung des Broms schon zerlegt.

Die feuergelbe Farbe, welche Stärkmehl in der Mutterlauge des Seewassers bei Zusatz von Chlorwasser annahm, führte *Balard* auf die Entdeckung des Broms. Eine Mischung von Stärkekleister mit einer Flüssigkeit, welche Brom und Iod enthält, nimmt durch Chlor zuerst eine *blaue* Farbe an, die nach kurzer Zeit oder bei stärkerem Zusatz von Chlor in feuergelb übergeht.

Mit Chlor geht Stärkmehl keine Verbindung ein.

Inulin, Helenin, Alantin, Dahlin — Von *Funcke* 1804 entdeckt; von *Rose, John, Braconnot, Payen, Wattl, Mulder,* zuletzt von *Parnell* untersucht. — *Mulder* fand für das Inulin die Zusammensetzung des Stärkmehls; *Parnell* erhielt zwei Bleiverbindungen, wovon die eine, nach seinen Analysen, C_{24} H_{42} O_{21} + 5PbO, die andere C_{24} H_{36} O_{18} + 3PbO ist; für das bei 100° getrocknete Inulin berechnet er die Formel C_{24} H_{42} O_{21}. — Findet sich in der *Alantwurzel* (von *Inula Helenium*), den Wurzelknollen der *Dahlie, Dahlia (Georginia) variabilis,* den *Erdäpfeln (Helianthus tuberosus), Cichorienwurzel (Cichorium Intybus)* und nach *Wattl* überhaupt blos in den *Wurzeln* vieler *Syngenesisten (Synantheren),* die *alle kein gewöhnliches Stärkmehl enthalten,* vorkommend. — Das Inulin wird am einfachsten aus den gefrornen Wurzelknollen der Dahlien *(Georginia variabilis W.)* oder andern inulinhaltigen Wurzeln wie das Kartoffelstärkmehl erhalten, indem man die Wurzeln zu Brei zerreibt, diesen auf ein feines Haarsieb bringt und so lange reines Wasser in einem feinen Strahl aufgiefst, als dasselbe noch milchig durchläuft. Das Inulin setzt sich ab, man giefst das

helle Wasser ab, rührt den Brei mit reinem Wasser an, läfst ablagern, und wiederholt dieses so lange, bis das Wasser völlig farblos über dem Brei steht (auf einem Filter läfst es sich nicht waschen). Setzt sich das Inulin nicht ab, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, nimmt den gerinnenden Eiweifsstoff ab, und läfst erkalten, wo es sich bald ablagert und ausgewaschen werden kann. Aus trockenen Wurzeln wird es auch durch Auskochen mit heifsem Wasser erhalten, wo es aus der heifs colirten und durch Abdampfen bis zur Syrupsdicke concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten niederfällt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Lösen in kochendem und Erkalten gereinigt wird. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es trocknet zu einer weifsen brüchigen Masse aus, die aus kristallinischen Körnern besteht, oder bildet ein zartes weifses Pulver; klebt an den Zähnen; über dem Kochpunkt des Wassers ist es schmelzbar (und wandelt sich hierbei nach *Waltl* in *Pyro-Inulin*, eine pechartige süfsliche Masse, die auch in kaltem Wasser leichtlöslich ist, um. Auch kalte conc. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es unter Bräunung in diese Substanz). Es ist geschmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser. Die Lösung ist mehr dünnflüssig, nicht kleisterartig wie von Stärkmehl. Beim Erkalten fällt das Inulin wieder nieder. Hierdurch unterscheidet sich dasselbe vorzüglich vom Stärkmehl. Die sehr verdünnte Lösung trübt sich aber beim Erkalten nicht. Weingeist, in welchem Inulin unlöslich ist, fällt es hieraus. Iod färbt das Inulin nur vorübergehend braun. Kalkwasser, Zinnsolution, Bleizucker, Quecksilberoxidul-, Silberoxid-Salze und Gallustinktur fällen die wässerige Lösung nicht. Gegen Alkalien verhält es sich wie Stärkmehl. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen schnell in sehr süfsen Schleimzucker; *Waltl*. Auch durch blofses gelindes Erhitzen für sich verwandelt es sich in Zucker; *Braconnot*. Mit Hefe und Wasser vermengt ist es der geistigen Gährung fähig; *Payen*. — Seit Kurzem fängt man an, das Inulin als Arzneimittel zu gebrauchen. Es ist auch, wie oben angeführt, Bestandtheil officineller Pflanzen, und ist vielleicht nährender als Stärkmehl, da es leichter in Wasser löslich ist.

Flechten- oder *Moos-Stärkmehl.* — Formel: $C_{12}H_{20}O_{10}$ (*Mulder*). — Von *Berzelius* entdeckt. — Es wird aus dem durch Kali u. s. w. von dem Bitterstoff befreiten Moos oder Flechte durch Auskochen, Erkalten des Decocts, Filtriren u. s. w. wie das Inulin erhalten. Schwarze, braunrothe, zusammenhängende, harte, spröde Masse. Von der schwarzfärbenden Substanz wird es befreit, wenn man die siedendheifse Lösung mit Alkohol fällt (*Guerin-Varry*). Der gelatinöse farblose Niederschlag ist dann beim Trocknen gelblich. — Geschmacklos. Schwillt im Wasser zu einer weifsen durchscheinenden Gallerte. Löst sich in kochendem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Moosstärkmehl gallertartig ausscheidet. An der Luft mit Wasser gekocht, bildet die Lösung auf der Oberfläche unlösliche Häute, die

sich zu Boden senken und leicht am Geschirr anhängen (daher brennt das isländische Moos leicht an, wenn es ohne Umrühren auf offenem Feuer gekocht wird). — Chlor verändert sie nicht bedeutend. Iodtinktur färbt die Moosstärke in der Auflösung nicht, die Moosgallerte wird davon blau. Bleiessig und Gallustinktur fällt die Lösung des Flechtenstärkmehls. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen in Zucker, Salpetersäure in Oxal- und Zuckersäure, aber nicht in Schleimsäure. Gegen Basen verhält es sich wie gewöhnliches Stärkmehl.

Macht den Hauptbestandtheil der officinellen isländischen Flechte und mehrerer Präparate daraus, als Gelé, Pasta u. s. w., aus.

Seifenkraut-Satzmehl. Von *Trommsdorff* entdeckt. — Durch Auskochen der Seifenkrautwurzel und Kraut (*Saponaria officinalis*), Verdampfen des Auszuges bis auf $\frac{1}{5}$, wo sich unreines Satzmehl ablagert, welches durch wiederholtes Behandeln mit kaltem und wenig heifsem Wasser und Weingeist gereinigt wird, zu erhalten. Eine weifsgelbe, lockere, leicht zerreibliche, nicht krystallinische, geschmack- und geruchlose, an der Zunge klebende Masse, unlöslich in kaltem und in 700 Th. heifsem Wasser mit gelber Farbe löslich; die Lösung liefert beim Verdampfen unverändertes Satzmehl. Säuren entfärben die Lösung, Alkalien färben sie grünlichgelb; Metallsalze, Gallustinktur und Leimlösung fällen sie nicht, aber Eisensalze fällen sie dunkelbraun; Iod färbt sie grünn, dann blau. Säuren und Alkalien lösen es in der Hitze auf. In Aether und Oelen ist es unlöslich. In der Hitze wird es zerstört. Salpetersäure liefert damit keine Oxalsäure, sondern Kohlenstickstoffsäure.

Hordein. Ein sägespänartiges Pulver, welches nach *Proust* durch Waschen des Gerstenmehls erhalten wird; ist nach *Braconnot* und *Guibourt* ein blofses Gemenge von häutigen Theilen des Stärkmehls und Holzfaser, zum Theil auch Kleber. — Das *präparirte Gerstenmehl*, welches als sehr leicht verdauliches nährendes Mittel gerühmt wird, bereitet man, indem Gerstenmehl, in einen Beutel von Leinwand gebunden, 24 Stunden mit Wasser gekocht wird. Nach dem Erkalten zerschneidet man die feste Masse, und trennt den mittleren mehlartigen Theil als den gebräuchlichen von der dicken hornartigen Rinde.

Ueber die Zusammensetzung des Stärkmehls und Dextrins.

Das Stärkmehl findet sich in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, im Sonnenlichte glänzender Körner, welche keine Kristallform besitzen; ihrem Verhalten nach zu heifsem Wasser bestehen die Stärkekörnchen aus concentrischen Schichten einer und derselben Materie (*Fritzsche, Link, Payen, Jaquelain*), deren äufsere Schicht durch kaltes Wasser nicht angegriffen wird. Da man nun durch Auflösung der Weizenstärke in Salpetersäure (bei der Darstellung der Oxalsäure) stets eine gewisse, wiewohl verhältnifsmäfsig kleine Menge Wachs erhält, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs wachs-, harz- oder kautschuckähnliche Materien Bestandtheile von Stärkmehl ausmachen, welche in gewöhnlichen Temperaturen die Wirkung des Wassers hindern, während sie, durch heifses Wasser erweicht, das Aufquellen des Amylons mit Wasser gestatten.

Durch Behandlung von Kartoffelstärkmehl mit Alkohol erhielt *Payen* nach dem Verdampfen des Alkohols $\frac{1}{2000}$ von dem Gewicht der Stärke eines butterartigen Oels, was eine gewisse Menge eines kristallinischen Fettes enthielt. Das Oel hielt *Payen* für fertig gebildetes Fuselöl, was es um so weniger seyn konnte, da gewöhnlicher Branntwein, der 50mal mehr

Fuselöl enthält, bei der Destillation oder beim Verdampfen keine Spur davon hinterläfst.

Von dem Gehalt an diesen fremden Materien hängt in vielen Stärkmehlarten ihre besondere Wirkung auf den Organismus ab, welche bei Stärkmehl aus Aronwurzel (*Faecula aronis*) oder Schwerdtlilien (*Faec. iridis*) von einer Beimischung des in diesen Wurzeln enthaltenen wirksamen harzartigen Bestandtheils herrührt.

In reinem, oder gereinigtem Zustande besitzen alle Stärkmehlarten, aus welchen Pflanzen oder Pflanzentheilen sie auch dargestellt seyn mögen, einerlei Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung des bei 100° im leeren Raum getrockneten Stärkmehls entspricht genau der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$.

Das reine Dextrin enthält die nämlichen Elemente in demselben relativen Verhältnisse.

Das Stärkmehl verbindet sich mit Bleioxid in zwei Verhältnissen. Der mittelst ammoniakhaltigem basisch-essigsaurem Bleioxid und einer klaren Stärkmehlabkochung erhaltene Niederschlag ist, im leeren Raum bei 100° getrocknet, nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt; bei einer Temperatur von 170 — 180° wird dieser Niederschlag gelb, unter Verlust von 1 At. Wasser (*Payen*), allein er enthält alsdann nach *Mulder* keine Stärke mehr. Das Dextrin giebt eine Verbindung mit Bleioxid, die nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$, PbO und eine zweite, welche nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt ist. Die letztere wird bei 180° gelb und erleidet einen Gewichtsverlust, der einem Atom Wasser entspricht.

Holzartiges Stärkmehl. (*Saussure.*) Nach der Behandlung des an der Luft zersetzten Stärkmehlkleisters mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher Rückstand, der von schwacher Kalilauge aufgenommen und daraus durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in der Form eines gelben leichten Pulvers fällbar ist, was sich mit Iodtinktur blau färbt und beim Trocknen an der Luft schwarz wird.

Stärkmehlartige Faser. Mit diesem Namen bezeichnet *Einhof* den faserigen Brei von Zellenwänden, welcher nach dem Zerreiben der Kartoffeln und Auswaschen der Stärke zurückbleibt. Sie erscheint in durchscheinenden Fasern, welche beim Kochen mit Wasser gallertartig aufquellen und erst bei langem Kochen einen Kleister bilden. Durch Iodtinktur werden sie tief blau gefärbt, beim Trocknen grauweifs, hart und brüchig.

Vauquelin erhielt durch Kochen mit Wasser aus dieser Faser ¼ bis ⅓ Holzfaser. *Clouet* erhielt nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure daraus ebenfalls ¾ p. c. von dem Gewichte der Kartoffeln einer reinen Holzfaser. Durch Verdampfen der wässerigen Abkochung der frischen Kartoffelfaser erhielt *Vauquelin* einen nur in siedendem Wasser löslichen Schleim oder Gummi (Pectin oder Pectinsäure; *L. Gmelin*), der sich von Dextrin dadurch unterschied, dafs er bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure bildete.

Die jungen Wurzeln der Steckrüben und gelben Rüben enthalten ebenfalls stärkmehlartige Faser (Pectin?); *Einhof.*

Aehnlich dieser stärkmehlartigen Faser ist das von *Schleiden* beschriebene *Amyloid*, womit er eine Substanz der Zellenwände in den Samenlappen von *Schotia latifolia, speciosa, Hymenaea Courbaril, Alumana urens* etc. bezeichnet. Zerschneidet man die Cotyledonensubstanz in feine Späne und benetzt sie mit Iodtinktur, so nehmen die Zellenwände eine blaue Farbe an. Mit Wasser gekocht bilden sie eine schleimige, nicht kleisterartige Flüssigkeit, die sich mit Iodwasser goldgelb färbt; durch weingeistige Iodtinktur wird sie hingegen als eine blaue Gallerte niedergeschlagen. Der blaue Niederschlag löst sich in destillirtem Wasser mit

gelber Farbe. (Da der Weingeist der Iodtinktur alle Arten von Schleime gallertartig fällt, und durch Vermischen mit Wasser Iod als feines Pulver daraus abgeschieden wird, so ist die Anwesenheit einer stärkmehlähnlichen löslichen Substanz in diesen Samen sehr zweifelhaft.) Nach dem Kochen mit Wasser wird das ungelöst zurückbleibende der Samenlappen von Iodtinktur noch blau gefärbt.

Papier erweicht sich in mäfsig concentrirter Salpetersäure und wird gallertartig, bei Zusatz von Iodtinktur färbt sich die Masse stellenweise blau. (*L. Gmelin.*)

Wird nach *Schleiden* feinzertheilte Holzsubstanz, z. B. Raspelspäne von Kiehnspänen (*Pinus sylvestris*) mit Aetzkalilauge abgedampft und eine Zeitlang im Sieden erhalten, das Alkali sodann mit Schwefelsäure übersättigt und Iodtinktur zugesetzt, so färben sie sich blau oder schwarzblau. Nach demselben Beobachter wird Baumwolle in Stärkmehl übergeführt, wenn sie mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure (3 Th. concentrirter Säure und 1 Th. Wasser) befeuchtet eine halbe Minute stehen gelassen, in einem Porcellanmörser zerrieben und zu der Masse eine reichliche Quantität Iodtinktur zugesetzt wird, wo sich die Baumwolle tief dunkelblau färbt.

Dieser Versuch gelingt leicht und die Baumwolle nimmt in der That unter diesen Umständen die blaue Farbe der Iodstärke an; allein nichtsdestoweniger darf man den Schlüssen, die man aus der Entstehung der blauen Farbe gezogen hat, keine zu grofse Bedeutung beilegen. Die blaue Farbe der Iodstärke ist nämlich nichts anders als die Farbe des unendlich feinzertheilten Iods, ähnlich wie die Purpurfarbe vieler Goldverbindungen dem metallischen Golde angehört. Die Stärke verhält sich gegen Iod ähnlich wie Thonerdehydrat gegen Farbstoffe, und wenn wir die Oberfläche eines Körpers, eines organischen oder unorganischen, mit Iod in gleicher Weise zu verbinden vermögen, so erscheint diese blau, weil das feinzertheilte Iod eine tief violettblaue Farbe besitzt. Leinwand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet wird gallertartig und durch Zusatz von Iodtinktur blau gefärbt. Wird die Schwefelsäure völlig, zuerst mit Alkohol, zuletzt mit Wasser ausgewaschen, so färbt sich der Rückstand durch eine Auflösung von Iod mit Essigsäure nicht mehr blau. Mit Iodtinktur befeuchtet erscheint sie ebenfalls nicht blau, setzt man aber Wasser zu, wodurch Iod aus der Iodtinktur auf die aufgequollene Faser gefällt wird, so nimmt sie eine blaue Farbe an. Dasselbe zeigt sich mit Leinwand, die man mit concentrirter Kalilauge einige Minuten im Sieden erhalten hat, bis sie eine braungelbe Farbe annimmt; wird alsdann das Kali durch Essigsäure neutralisirt, die Flüssigkeit hinweggegossen und die rückständige Leinwand mit Iodtinktur befeuchtet, so färbt sie sich beim Zusatz von Wasser tief blau.

Das sich in beiden Fällen Färbende ist nicht die Leinwand, sondern ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder des Kali's neugebildeter Körper, der in seinem Verhalten von Stärke gänzlich abweicht.

Hängt man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Leinwand über einer reinen Porcellanschale auf, so zieht die Schwefelsäure nach und nach Wasser an und es sammelt sich in der Schale eine farblose, ganz durchsichtige, sehr saure Flüssigkeit an, welche folgendes Verhalten zeigt. Sich selbst überlassen wird sie dick und gallertartig und giebt bei Zusatz von Wasser einen weifsen Niederschlag, der bei Zusatz von Iodtinktur völlig weifs bleibt. Wird aber die Iodtinktur zuerst und nachher erst Wasser zugesetzt, so schlägt sich Iod und der weifse Körper gleichzeitig nieder, und in diesem Fall erhält man den Niederschlag blau, d. h. durch Iod gefärbt.

Das Flechten- oder Moosstärkmehl, sowie das Inulin, werden in ihren wässerigen Lösungen durch Iod nicht blau gefärbt, beide stehen aber in ihrem chemischen Verhalten dem Stärkmehl unendlich näher, wie die Holzfaser, und die Ursache, dafs sie sich durch Iod nicht färben, liegt offenbar darin, dafs sie sich in Wasser vollkommen lösen und im gelösten Zustande keine Verbindung mit Iod eingehen, während sich auf den feinzer-

theilten aufgequollenen Flocken des Stärkmehls das Iod niederschlägt. Die durchscheinende Moosgallerte hingegen färbt sich mit Iodtinktur blau.

Gummi.

Mit dem Namen *Gummi* bezeichnete man ehedem eine Menge höchst verschiedenartiger Substanzen, welche, aus Pflanzen ausschwitzend oder ausfliefsend und erhärtend, nur durch diese Form ihres Vorkommens Aehnlichkeit mit einander hatten; viele natürlichen Harze, Camphor hiefsen Gummi. Die nähere Kenntnifs und Erforschung der Eigenschaften dieser verschiedenartigen Substanzen führte später, indem man die ähnlichen zusammenstellte, auf mehrere Gruppen, von denen die Gummigruppe in dem Folgenden abgehandelt werden soll.

§. 257. Mit Gummi bezeichnet man im Allgemeinen einen in dem Pflanzenreiche sehr verbreiteten Bestandtheil, welcher im reinen Zustande eine feste, trockne, spröde, durchsichtige oder durchscheinende, farblose (zuweilen durch fremde Beimischungen gefärbte) Masse von glänzendem muschligem Bruch darstellt. Der Hauptcharakter der Gummiarten ist ihre Unfähigkeit zu kristallisiren, ihre Geruch- und Geschmacklosigkeit und ihre Unlöslichkeit in Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen.

§. 258. Durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser lassen sich die verschiedenen Gummiarten in mehrere Unterabtheilungen bringen: 1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi;* a) *Arabin,* b) *Schleim.* — 2) *In kaltem Wasser nur aufschwellendes Gummi;* a) *Bassorin,* b) *Cerasin,* c) *Pectin.* In ihrem chemischen Verhalten haben diese verschiedenen Gummiarten die Eigenschaft gemein, dafs sie mit Salpetersäure unter andern Produkten Schleimsäure liefern.

§. 259. Nach ihrer Zusammensetzung geordnet gehören die verschiedenen Gummiarten zwei Klassen durchaus verschiedener Verbindungen an, welche getrennt werden müssen, indem sie, bis auf ihre Geschmacklosigkeit und Unkristallisirbarkeit, kaum eine andere Eigenschaft mit einander gemein haben, (da man namentlich die Bildung der Schleimsäure als Oxidationsprodukt durch Salpetersäure nicht als Charakter eines Gummi's ansehen kann, indem der Milchzucker, den man nicht zu den Gummiarten rechnet, unter denselben Umständen ebenfalls Schleimsäure liefert). Das *Cerasin* enthält nämlich in seiner Zusammensetzung Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die beiden letzteren Elemente genau in dem Verhältnifs wie im Wasser; *Schleim, Bassorin, Pectin* enthalten ein gröfseres Verhältnifs von Sauerstoff.

1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi.*

Arabin.

Kommt möglichst rein als *arabisches, Senegal-Gummi (Gummi arabicum, G. Senegal)* vor. Fliefst aus mehreren Acacienarten, als Acacia

tortilis, Sejal, Ehrenbergi, vera, arabica, Senegal u. s. w., als ein an der Luft erhärtender Saft aus.

Ueber seine Zusammensetzung siehe Anhang.

§. 260. Das gemeine (arabische) Gummi hat die §. 257 u. 258 1) angegebenen *Eigenschaften*. Ist im reinsten Zustande farblosdurchsichtig (geringere Sorten sind mehr oder weniger gelb oder braun. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit *sehr wenig* Chlor läfst sich das braune Gummi schnell entfärben), hart, spröde, von stark glänzendem muschligen Bruch. Spec. Gewicht 1,3 bis 1,4. Schmeckt fade, schwach süfslich, zergeht im Munde, klebt stark an den Zähnen. Im lufttrocknen Zustande enthält es gegen 16 p. c. Wasser, welches es bei anhaltendem Erhitzen bis zum Kochpunkt des Wassers verliert, aufserdem enthält es noch gegen 3 p. c. Salze. Das von beiden möglichst befreite reine Gummi, *Arabin*, ist eine farblose, ganz geschmacklose Masse; unschmelzbar, wird jedoch bei 182° C. weich und läfst sich in Fäden ziehen, in stärkerer Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist das Gummi leicht löslich, bildet mit wenig Wasser einen sehr zähen klebenden Schleim. (Die Lösung von einem Theil arabischem Gummi in 3 Theilen Wasser hat Syrupconsistenz. Wird diese mit ¼ Borax zusammengerieben, so erstarrt das Ganze zu einer dichten, gallertartigen, fast festen Masse; Zuckersaft, auch Säuren und weinsteinsaures Kali, machen die Verbindung wieder flüssig, syrupartig. Aehnlich wirken andere boraxsaure Alkalien.) Aetzkali coagulirt die Gummilösung, ein Ueberschufs macht sie wieder klar, Alkohol schlägt die Verbindung käseartig nieder. In Wasser ist dieselbe leicht löslich. Kieselfeuchtigkeit trübt die wässerige Lösung und fällt sie nach einiger Zeit in weifsen Flocken; schwefelsaures Eisenoxid fällt sie in dichten gelben Flocken, oder gesteht damit zu einer gelben gallertartigen Masse. Dieser Niederschlag ist in überschüssiger Kalilauge löslich. Bleiessig (nicht Bleizucker) fällt sie in dichten, weifsen, käsigen Flocken. Auch salpetersaures Quecksilberoxidul fällt sie weifs. Wenn man zu einer durch Aetzkali alkalisch gemachten Gummiauflösung schwefelsaures Kupferoxid zusetzt, so entsteht ein blauer Niederschlag, den man in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs er schwarz wird. (Siehe das Verhalten des Dextrins.)

Durch starken Weingeist wird eine Gummiauflösung in weifsen käsigen Flocken gefällt, Gallusaufgufs bringt keine Veränderung darin hervor. Gummi ist nicht der geistigen Gährung fähig.

Die verdünnte Auflösung des Gummi's wird an der Luft schimmlicht und nimmt eine saure Reaction an. Nach *Brugnatelli*, *Biot* und *Persoz* verwandelt sich das Gummi vollständig in gährungsfähigen Traubenzucker, wenn eine Mischung von 798 Th. Gummi in 1724 Wasser gelöst mit 150 concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 200 Th. Wasser, eine Zeitlang in einer Temperatur von 96° erhalten wird.

Nach den Versuchen von *Vauquelin* und *Simonin* entsteht durch die Einwirkung von Chlorgas auf eine Gummiauflösung eine organische Säure

(*Vauquelin* hält sie für Citronsäure), welche von Andern nicht erhalten werden konnte.

In der Pharmacie wird das Gummi häufig als Arzneimittel in Wasser gelöst zu Mixturen, Emulsionen etc. angewendet; es mufs rein weifs, geschmacklos und in Wasser vollkommen löslich seyn; bleiben aufgequollene gallertartige Theile, so war es mit andern Gummiarten verfälscht.

Beim Pulvern des Gummi's in metallenen Mörsern mufs allzuheftiges Stofsen vermieden werden, sonst nimmt es leicht einen (häufig vorkommenden) brandigen Geschmack an.

Das arabische und Senegal-Gummi hinterläfst nach dem Einäschern mehrentheils 2—3 p. c. einer weifsen Asche, in welcher Kalk ein nie fehlender Bestandtheil ist.

b) *Lösliches schleimiges Gummi, Schleim.*

Kommt in vielen Pflanzentheilen vor, z. B. dem Flohsamen (von Plantago Psyllium), dem Leinsamen (von Linum usitatissimum), den Quittenkernen (von Pyrus Cydonia). Die Asperifoliae (oder Borragineen), z. B. Symphytum u. s. w., so wie die *Linné'sche* Klasse Monadelphia, Ordnung Polyandria oder die Familie der Malvaceen enthält vorzüglich schleimhaltige Pflanzen, wie Althaea, Malva etc.; — in dem Bockshornsamen (von Trigonella Foenum graecum) u. v. a.

§. 261. Man erhält den Schleim aus diesen Pflanzen durch Einweichen in kaltes Wasser, oder Ausziehen mit heifsem, und Behandeln des Auszugs mit Weingeist; der Schleim scheidet sich ab. — Der Schleim unterscheidet sich von dem gemeinen Gummi, dafs er nicht so klar durchsichtig, im trockenen Zustande weniger brüchig, mehr zähe ist. Er löst sich ebenfalls in kaltem Wasser; die Lösung ist aber weniger klar, meistens aufgequollener (1 Th. *Quittenkerne* macht 48 Th. Wasser so dickflüssig wie Syrup) und mehr schlüpfrig fadenziehend; sie wird häufig durch Säuren und viele Salze gefällt, welche die Lösung des Gummi's nicht verändern, z. B. durch Alaun, Zinnsolution, Bleizucker; dagegen fällt sie die Kieselfeuchtigkeit nicht; auch Boraxlösung verdickt den Schleim nicht. In der Hitze verhält sich der Schleim wie gemeines Gummi; Salpetersäure bildet damit neben Kleesäure auch zum Theil Schleimsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Die Schleime werden häufig als Arzneimittel verwendet: Den *Leinsamenschleim* (*Mucilago sem. Lini*) erhält man aus den ganzen Samen mit kochendem oder bis auf 56° C. erwärmtem Wasser. Den *Quittenkernschleim* (*Muc. sem. Cydonior.*) durch Einweichen der ganzen Kerne in kaltes oder laues Wasser (der Schleim umgiebt als ein körnig durchsichtiger Ueberzug die Samen); auf 1 Theil werden 48—60 Theile Wasser genommen (auch kann man den schleimigen Auszug im Wasserbad zur Trockne verdampfen, und den trockenen Schleim beim Dispensiren verwenden. Es mufs aber *vorsichtig* verfahren werden, damit der Schleim sich nicht verändere, brandig werde). Aus *Althaea* u. s. w. durch Auskochen mit Wasser; hier wird zugleich das in den Pflanzen enthaltene Stärkmehl in Schleim (Kleister) verwandelt. Durch Maceration der Wurzel mit kaltem Wasser erhält man den Schleim reiner.

2) *In kaltem Wasser unlösliches, nur aufschwellendes Gummi.*

a) *Bassorin, Traganthstoff.*

Diese Gummiart ist von *Vauquelin* und *Bucholz* zuerst genauer untersucht worden. — Findet sich im Bassoragummi, Kutteragummi, dem Traganth (von Astragalus creticus etc.).

§. 262. Der Hauptbestandtheil des Bassora- und Traganthgummi's, so wie der *Salap*. Das Traganthgummi enthält deutlich unter dem Microscope erkennbare Amylon-Körnchen; der durch siedendes Wasser bereitete Schleim färbt sich beim Zusatz von Iodtinktur tief blau. Der mit kaltem Wasser bereitete Salapschleim wird wie der darin unlösliche Rückstand durch Iodtinktur blau gefärbt. — Eine dem gemeinen Gummi im äufsern Ansehen ähnliche, farblose Substanz, die aber nur halb durchsichtig ist; schwer pulverisirbar; geruch- und geschmacklos; auf der Zunge nur erweichend und eine körnig schlüpfrige Masse bildend, ohne zu zergehen. — In kaltem Wasser erweicht es, quillt sehr stark auf und kann das 50fache Gewicht aufnehmen, damit eine steife durchsichtige, schlüpfrige Gallerte bildend, ohne sich darin zu lösen, auch in kochendem Wasser löst sich reines Bassorin nicht vollständig; reine Alkalien bilden damit eine klare Auflösung, auch Kieselfeuchtigkeit löst die aufgequollene Masse.

Das reine Bassorin ist nicht officinell; macht aber die Hauptmasse des *Traganths* und *Salaps* aus. Diese werden als Pulver, Traganthschleim und Salapschleim angewendet; der Traganthsyrup ist eine Lösung von 16 Th. Zucker in 9 Th. dickem Traganthschleim. — Den Salapschleim bereitet man, indem 1 Th. Salap-Pulver mit 48 Th. Wasser unter beständigem Rühren gekocht oder erhitzt wird, bis ein dicker Schleim entstanden ist. In der Kälte schwillt Salap nur sehr langsam mit Wasser zu Schleim an. Der Salapschleim erstarrt, mit reiner Magnesia vermengt, zu einer dichten festen Gallerte (*E. Brandes* im Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland); auch mit Borax verdickt sich der Salapschleim.

Cerasin. Mit diesem Namen bezeichnet *Guerin* einen dem Bassorin ähnlichen Bestandtheil des aus Kirsch-, Pflaumen- und Mandelbäumen ausschwitzenden Gummi's. Wenn man diese Gummiarten mit 400 Th. Wasser von 20° digerirt, so löst sich ein dem Arabin ähnliches Gummi auf und es bleibt (bei dem Kirschgummi 35 p. c.) einer aufgequollenen Masse zurück, welche das Cerasin darstellt. Es unterscheidet sich von dem Bassorin durch etwas gröfsere Durchsichtigkeit und ist leichter in Pulver zu verwandeln; es schwillt im Wasser weniger auf und giebt damit eine mehr fadenziehende schlüpfrige Masse. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser soll es in Arabin übergehen. (*Guerin-Varry.*) Der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Kirschgummi's giebt mit Zinnchlorür eine feste Gallerte, durch schwefelsaures Eisenoxid wird er nicht gefällt, durch Bleiessig erst nach 24 Stunden.

Gummi, durch die sogenannte Schleimgährung erzeugt. Zuckerhaltige Pflanzensäfte, der Saft von Runkelrüben, Möhren etc., erleiden in höherer Temperatur sich selbst überlassen eine eigenthümliche Zersetzungsweise (Gährung), in welcher der Zucker verschwindet. An seiner Stelle findet man in der Flüssigkeit gelöst *Milchsäure*, Mannit, und neben diesen eine Substanz, wodurch sie eine schleimige Beschaffenheit erhält.

Zur Trockne abgedampft und mit Alkohol von aller Milchsäure und Mannit befreit, bleibt eine dem Arabin ähnliche Substanz zurück, die sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst. Nach der Analyse von *Kircher* besitzt dieser Körper die Zusammensetzung des Arabins.

Ein diesem ähnliches Gummi scheint bei der Verderbnifs des Zuckerrohrsaftes zu entstehen, es ist übrigens (nach *Vauquelin*) insofern verschieden von den beschriebenen Gummiarten, als es mit Salpetersäure keine Schleimsäure bildet. (Ueber das durch Veränderung des Amylons entstehende Gummi siehe Dextrin.)

Die *Phyteumacolla* und das *Pseudotoxin* von *Brandes* scheinen auch zum Theil hierher zu gehören. Diese Substanzen begleiten die meisten wässerigen Pflanzenextracte, sind sehr schwer von den übrigen Pflanzenstoffen zu trennen, so wie sie selbst äufserst schwer im reinen Zustande darzustellen sind (vielleicht noch nie dargestellt wurden [?]). Sie haben den Charakter von Gummi, nämlich leichte Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Weingeist (auch Gummi ist in wässerigem Weingeist nicht ganz unlöslich). Sind aber immer mehr oder weniger braungefärbt und *stickstoffhaltig*.

Pectin.

Die Eigenschaft mit Zucker aufgekochter Säfte von Aepfeln, Johannisbeeren, Kirschen etc., bei einer gewissen Concentration zu einer Gallerte zu erstarren, veranlafste *Braconnot* zu einer näheren Untersuchung dieser Früchte, und es gelang ihm, die gelatinirende Substanz, der sie diese Eigenschaft verdanken, darzustellen; sie wurde von ihm mit dem Namen *Pectin* bezeichnet (von πηκτις coagulum). Wird der ausgepresste Saft fleischiger Früchte zum Sieden erhitzt, filtrirt, sodann mit Alkohol vermischt, so gelatinirt der Saft entweder sogleich oder nach einigen Tagen zu einer farblosen Gallerte. Wird sie zum zweitenmal mit Wasser aufgenommen und wiederholt mit Alkohol gefällt und damit ausgewaschen, so erhält man ein reineres Pectin.

Das Pectin ist halbdurchscheinend, in dünnen Blättern getrocknet der Hausenblase ähnlich; in Wasser quillt es zu einer Gallerte auf, ohne sich vollständig zu lösen. Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und Schleimsäure, die nämlichen Produkte wie Gummi und Schleim.

Nach dem Verbrennen hinterläfst das Pectin unter allen Umständen eine gewisse Menge Asche, die aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk besteht.

Bei Berührung mit alkalischen Basen verwandelt sich das Pectin in Pectinsäure. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt sich Pectin nicht in Zucker. (*Fremy.*)

Pectinsäure (*Acidum pecticum, Acide pectique*). Diese Säure entdeckte *Braconnot* 1825. Sie ist sehr allgemein im Pflanzenreich verbreitet, in vielen Wurzeln, Kartoffeln, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtrosen, Rüben, Scorzoneren u. s. w.; in den Stengeln und Blättern krautartiger Gewächse, in den Rinden der Bäume. In den Obstarten, Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Johannisbeeren, den Kürbisfrüchten u. a., ist die Pectinsäure nach *Braconnot* noch nicht gebildet vorhanden, sondern wird nach *demselben* erst durch Einwirkung von Alkalien in Pectinsäure verwandelt. — Man erhält die Pectinsäure, indem die Pflanzentheile mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen und die Lösungen durch Säuren u. s. w. zerlegt werden. — Z. B. aus Möhren: Diese werden zerrieben, der Saft ausgeprefst, der Rückstand mit reinem destillirten (nicht kalkhaltigem) Wasser so lange gewaschen, bis es ungefärbt abläuft. Dann werden auf 50 Theile des geprefsten Rückstandes 300 Theile Wasser und 1 Theil Aetzkali (*Vauquelin* nimmt doppelt kohlensaures Kali) genommen und ¼ Stunde gekocht, heifs kolirt und geprefst. Die Flüssigkeit gesteht