

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

## Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

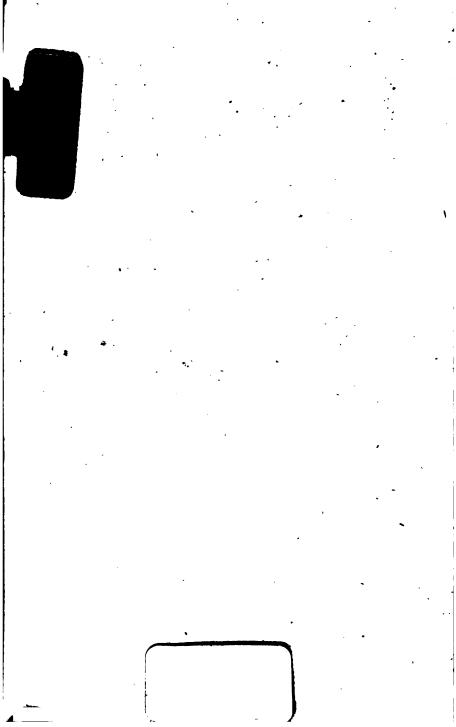
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

## **About Google Book Search**

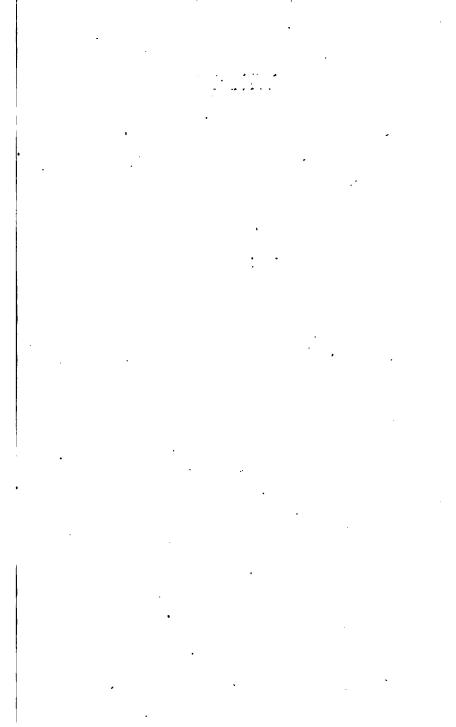
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/











# lehbbuch

der

# CHEMIE

von

# J. Jacob Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Dritter Band, in zwei Abtheilungen. Mit einer Kupfertafel.

> DRESDEN, in der Arnoldischen Buchhandlung.

,

1828.

ſ

# Lehrbuch

der



ÿ

von

## J. Jacob Berzelius.

1

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

And the second second

PANEL A LIGHTER

117. 1 R. 7149511

Dritten Bandes zweite Abtheilung.

DRESDEN,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1828.

## HARVARD MCHEAL LIBBARY IN THE FRANCIS A. COUNTWAY LIBRARY OF MEDICINE

# lnhalt

# Dritten Bandes zweite Abtheilung.

B	. Pflanzenstoffe, die mehr einzelnen Pflanzen-Geschlech- tern und -Species angehören.	Seite
	1. Gummiharze	621
	Gummi Ammoniacum	622
	Anthiar	624
	Assa foetida	626
	Bdellium	627
	Euphorbium	628
	Galbanum	630
	Gummigutt	631
	Myrrhe	632
	Olibanum	634
	Opium	635
	Opoponax -	637
ł	Sagapenum	638
i	Scammonium	639
:	Thridacium	640
••	2. Cautschuck	641
	3. Pflanzenfarben	650
	<b>ø)</b> Rothe Pflanzenfarben	650
5	Krapp	650
	Saffor	654
	Alcanna	656
	Sandelhols -	658
	Fernambuck und Brasilienholz	659
	Campechenhols	661
	Orseille	664

-

Inhalt.

۲ م

.

<b>`</b>	Seite
Chica	666
Rothe Farbe der Blumen	666
A) Gelbe Pflanzenfarben	667
Quercitron	667
Gelbholz	668
Wau	668
Orlean	669
Verschiedene andere gelbe Farbstoffe	671
Curcumae	671
Safran Dia dia dia dia dia dia dia dia dia dia d	671
Gelber Farbstoff des Safflors	672
Farbe der gelben Blumen	673
Lichen parietirus	674
7) Grüne Pflanzenfarben	674
Grüne Farbe von faulem Hols	674
8) Blaue Pflanzenfarben	675
Lackmus	677
Indigo	679
Seine Bestandtheile	682
1) Indigleim	683
2) Indigbraun	685
3) Indigroth	689 693
4) Indigblau Reducirtør Indigo	698
Lösliches Indigblau	706
Blate Schwefelsäuren	709
Blaue Salze	714
Indigpurpur	724
Färbung mit Indigo	729
Prüfung des Indigo's	737
Chemische Grundsätze der Färbekunst	740
Untersuchungen einzelner Theile verschiede-	
ner Pflanzen, merkwürdig wegen ihrer An-	
wendung in der Heilkunde, der Technologie,	
der allgemeinen Haushaltung, oder auch we-	
gen eigener, in denselben enthaltener Pflan-	
senstoffe	746
Wurzeln	747
Rinden	789
Hölzer	808
Kräuter und Schwämme	810
Blätter	828
Blüthen	840
Früchte und Saamen	846
Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe	898
I. Durch Salzbilder, Säuren, Salzbasen und einige Salze	900

VI

.

## Inhalt.

.

• •	Seite
A. Durch Einwirkung von Salzbildern	900
B. Durch Einwirkung von Säuren	900
,1. Durch Schwefelsäure, wodurch entstehen	901
Unterschwefelsäuren	901
Holzunterschwefelsäure	903
Gerbstoff	904
Schwefelhaltige Kohle	905
2. Durch Phosphorsäure und Salzsäure	905
3. Durch Salpetersäure; wodurch entstehen	906
a) Säuren	906
Aepfelsäure und Oxalsäure	906
Schleimsäure	906
Säure von Stärke	907
Camphersäure Korksäure	908
Indigsäure	910
Kohlenstickstoffsäure	913
Bittere Stoffe	916 920
von Indigbraun	920 920
von Aloë	920
von den Harzen von Gummigutt und Myrrhe	e 921
von Fernambuckextrakt	922
b) Gerbstoffarten	922
s) von Kohle	923
β) von Indigo etc.	924
c) Harz	926
d) Fett	927
C. Durch Einwirkung von Salzbasen	928
D, Durch Einwirkung von Salsen	928
II. Producte von der Zerstörung von Pflan-	
zenstoffen durch Gährung	929
A. Weingährung	929
a) Das Gas	935
b) Das Ferment	935
c) Die gegohrene Flüssigkeit	943
Wein	945
Bier	955
Cider und Meth	957
Branntwein	<b>9</b> 58
Alkohol Wainash ma 6.1. Kuna	968
VVeinschwefelsäure VVeinsbossbossäure	984
VVeinphosphorsäure Branntweinprobe	<b>991</b>
Die Aetherarten	994
	1017
1. Aether (Schwefelsäure-Aether)	1019

VП

•

		Seite
	Weinöl	1031
	Sauerstoffäther	1033
	2. Aetherarten mit Sauerstoffsäuren	1034
	Salpeteräther	1036
	Essigäther	1042
	Ameisenäther	1044
	Benzoeäther	1045
	Oxaläther	1046
	Citronen - und Acpfel - Aether	1049
	Weinäther	1049
	3. Aetherarten mit Salzbildern u. ihren Was-	
	serstoffsäuren	1050
	Chloräther	1050
	Chlorwasserstoffäther	1053
	Bromäther	1055
	Bromwasserstoffäther	1055
	Jodäther	1056
	Jodwasserstoffäther	1057
	Fluoräther	1058
	Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Xantho-	1059
	gensäure	
<b>B</b> . E	ssiggährung	1063
Ess	ig	1066
La	mpensäure	1071
Nat	ncysäure	1074
	eistersäure	1076
C. F	āulnifs.	1076
1.		
	Humns	1082
	Humusextrakt	1084
	Moder	1085
	Humuskohle	1090
	Dammerde	1090
	Saure Dammerde	1093
2.	Producte von der Fäulnifs unter Wasser	1095
	Schlamm	1095
	Torf	1096
3.	Producte von der Fäulnis unter der Erde	1097
	Braunkohle	1098
	Bernstein	1100
	Retinit	1109
	Bergtalg	1111
	Honigstein	1113
	Honigsteinsäure	1114
	Durch Alkohol veränderte Honigsteinsäure	1117
	Steinkohle	1117
	Asphalt	1120

, ·

• ••

•

.

: • .

.

## Inhalt.

	Seite.
Naphtha und Petroleum	1122
Bergtheer und Erdpech	1128
Elastisches Erdpech	1129
Alaunschiefer	1131
Eigener organischer Stoff im Mineralwasser	1132
III. Producte von der Zerstörung der Pflan-	
senstoffe durch erhühte Temperatur	1134
A. Röstung	1134
B. Trockne Destillation im Allgemeinen	1135
1. Brenzliches Oel	1137
Brandōl	1139
Brandhars	1140
Saures	1140
Nicht saures	1150
2. Die saure Flüssigkeit	1152
Brandextrakt	1157
3. Die Gase	1159
4. Kohle	1161
Destillationsproducte vom Hola	1162
1. Holzsäure	1162
2. Holzspiritus	1169
Essigspiritus	1171
3. Theer und Pech	1173
4. Kohle und Kohlenbrennen	1176
Destillationsproducte der Steinkohlen	1180
1. Steinkohlentheer und Oel	1181
2. Naphthalin	1182
Naphthalinschwefelsäure	1185
3. Die Gase	1190
	1191
Destillationsproducte von fetten Oelen	
1. Ziegelsteinöl	1191
2. Wachsöl	1192
3. Die Gase	1192
4. Flüchtige Brandöle, aus dem Oelgas condensirt	1195
Destillationsproducte vom Bernstein	1204
Bernsteinsäure	1204
Bernsteinöl	1205
Flüchtiges Bernsteinhars	1206
Künstlicher Moschus	1207
Destillationsproducte vom Weinstein	1207
Brenzliches Oel	1207
Die saure Flüssigkeit	1208
Gasförmige Stoffe, beim Glühen der Weinstein-	
kohle gebildet	1208

.

ŧ

.

Inhalt.

٠

	Seite
Krokonsäure	1210
Cochenillerothe Materie	1214
C. Verbrennung in offener Luft	1215
Rauch und Rufs,	1215
Kienrufs und Lampenrufs	1220
Frankfurterschwarz	1222
Asche	1223
Pottasche	1226
Soda	1227
Varec oder Kelp	1227

,

.

•

## LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Dritten Bandes zweite Abtheilung.

、 . . . -. · · • . . 

B. Pflanzenstoffe, die mehr einzelnen Pflanzen-Geschlechtern und -Species eigenthümlich sind.

#### Gummiharze.

Unter dieser Benennung versteht man Gemenge von Pflanzenstoffen, die, in Wasser zu einer Milch aufgeschwemmt, in der lebenden Pflanze von eigenen Gefä-Isen geführt werden, die mehrentheils zwischen den Berührungsflächen zwischen Rinde und Holz sich befinden, und den milchähnlichen Saft in bedeutender Menge auspressen, wenn eines derselben geöffnet wird. Beispiele hiervon haben wir an der weißen Milch, die beim Einschneiden aus den Stengeln von Salat und Mohn aussiekert, oder an der gelben Milch, wovon sich so viel beim Abbrechen eines Stengels vom Schellkraut (Chelidonium majus) ergiefst. Diese Flüssigkeiten sind häufig sehr concentrirt und trocknen an der Luft ziemlich schnell ein, wobei mehrentheils eine hellgraue, gelbe oder meist bräunliche Masse zurückbleibt, die noch weich ist, so daß sich einzelne Theile davon in größere Klumpen zusammenkneten lassen, die dann allmählich erhärten, wiewohl die meisten derselben bei der Wärme der Hand wieder weich werden. Diese so getrockneten Massen haben den Namen Gummiharze (Gummiresinae) erhalten, aus dem Grunde, weil sie meistens sowohl Harz als Gummi enthalten. Der Umstand, dass sie in der Pflanze selbst als Emulsion vor-

40 \*

kommen, zeigt, daß ihre Bestandtheile nicht alle in Wasser auflöslich sind. Außer Harz und Gummi können sie eine Menge anderer Stoffe enthalten; solche sind gewöhnlich eine geringe Menge flüchtiges Oel, bei einigen ein scharfer oder giftiger Stoff, Cautschuck, Salze von Kalk und Kalkerde mit Pflanzensäuren, Extraktivstoff u. a.

Obgleich also diese Gummiharze keinen ihnen besonders eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, so verdienen sie doch unsere Aufmerksamkeit, theils als eigene chemische Producte der Thätigkeit des Pflanzenlebens, theils wegen der Anwendung vieler derselben in der Heilkunde.

Die gemeinschaftlichen chemischen Charaktere der Gummiharze sind folgende: Mit Wasser behandelt, lösen sie sich schwer und unvollständig auf, und werden sie mit Wasser geschüttelt oder gerieben, so wird das Unaufgelöste zu einer Emulsion aufgeschwemmt, die sich bisweilen sehr lange als solche erhält. Alkohol löst sie ebenfalls nur unvollständig auf, und hinterläßt zwischen # und ¥ ihres Gewichts unaufgelöst; die Auflösung ist aber klar. Besser sind sie in schwachem Spiritus auflöslich, weil derselbe Harz, Gummi, Extraktivstoff und Salze aufzunehmen vermag. Vollständig werden sie nur von verdünnten Auflösungen von kaustischem Alkali aufgelöst, wobei nur zufällige Einmengungen oder niedergeschlagene Salzbasen unaufgelöst bleiben. Auch von Säuren, zumal concentrirten, werden sie besser, als von Wasser aufgenommen, werden aber dabei von den Mineralsäuren meistens zersetzt. Hatchett fand, daßs sie von Schwefelsäure in Gerbstoff verwandelt werden, und nachher bei dem Ausziehen mit Wasser zwischen 4 und 3 ihres Gewichts Kohle zurücklassen.

Folgende Gummiharze verdienen hier angeführt zu werden.

Ammoniakgummi siekert aus der Wurzel von Heracleum gummiferum, und wird in Lybien, Abyssinien und dem südlichen Aegypten gesammelt. Es besteht aus gelben, röthlichen und milchweißsen, größeren oder kleineren Körnern, die zu größeren Klumpen zusammengebakken sind (Gumm. Amm. in granis). Eine andere Sorte ist in Kuchen geformt (tabulatum) und brauner, und enthält Sand und Sägespähne eingemengt. Es hat einen starken und widrigen Geruch, wie aus dem von Biebergeil und Knoblauch gemischt, und dieser rührt von einem darin enthaltenen flüchtigen Oel her; es schmeckt anfangs sülslich, hintennach aber widrig herbe und scharf. Es erweicht durch die Wärme der Hand, läßt sich aber nicht durch stärkere Wärme schmelzen, so dals es flüssig wird. In der Kälte ist es spröde und läßt sich pulvern. Sein spec. Gewicht ist 1,207. Bei der Destillation mit Wasser giebt es das flüchtige Oel ab und wird geruchlos; das destillirte Wasser hat seinen Geruch, und auf seiner Oberfläche schwimmen Tropfen von einem wasserklaren, farblosen Oel. Für sich destillirt, giebt es 0,22 saures, ammoniakhaltiges Wasser, 0,12 eines dünnen, und 0,19 eines dicken, brenzlichen Oels, und hinterläfst 0,32 Kohle. Nach vollständiger Verbrennung bleiben 0,011 Asche zurück, die aus kohlensaurem Kali, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde besteht. Das übergegangene Oel soll, nach Braconnot, in Berührung mit Kalk Ammoniak entwickeln. Das Ammoniakgummi ist ein Gemenge von:

	nach Bucholz	nach Braconnot
Harz	72,0	70,0
Gummi	22,4	18,4
Bassorin (Pflanzenleim, Brac.)	1,6	4,4
Flüchtigem Oel, Wasser, Verlust	4,0	<b>. 7,2.</b>

Das Harz erhält man aus diesem, wie aus allen den folgenden Gummiharzen, durch Behandlung mit Alkohol, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols. In diesem Zustande ist es röthlich, durchsichtig, erweicht durch die Wärme der Hand, schmilzt bei  $+54^\circ$ , riecht wie das Gummiharz, ist geschmacklos, und wird durch Reiben nicht elektrisch. Im Alkohol ist es leicht auflöslich; Aether scheidet dasselbe in zwei Harze, von denen

das eine unaufgelöst bleibt. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen und Verbreitung eines eigenen Geruchs. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Von Salpetersäure wird es in bittere Substanz verwandelt. Von kaustischen Alkalien wird es zu einer unklaren, sehr bitter schmeckenden Flüssigkeit aufgelöst. Das Gummi löst sich, nach der Behandlung mit Alkohol, in Wasser auf. Nach dem Abdampfen ist es rothgelb, durchsichtig, spröde und von schwach bitterem Geschmack. Salpetersäure erzeugt damit Schleimsäure, nebst Aepfelsäure und Oxalsäure. Von Bleiessig wird es vollständig gefällt, nicht aber von neutralem essigsauren oder salpetersaurem Bleioxyd und nicht von Kalkwasser. Von salpetersaurem Quecksilber wird es getrübt. Die von Braconnot pflanzenleimartig genannte Substanz ist in Alkohol auflöslich, und ist also kein Pflanzenleim. Sie ist auch in Wasser unauflöslich, und ist nach dem Trocknen schwarz.

Das Ammoniakgummi wird häufig als inneres und äußeres Arzeneimittel gebraucht.

Anthiar, von Anthiaris toxicaria, einem großen, auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume. Es bildet eine rothbraune Masse, von der Consistenz von Wachs. Es schmeckt äußerst bitter und hintennach scharf, und bewirkt auf der Zunge und im Gaumen ein Gefühl von Betäubung, Wasser löst einen Theil davon zu einer bräunlichen Emulsion auf. Alkohol nimmt mehr, als Wasser, davon auf, Aether aber zieht wenig aus. Bei der trocknen Destillation schmilzt es, bläht sich auf und liefert unter den Destillationsproducten Ammoniak. Diese Substanz ist von Pelletier und Caventou untersucht worden. Nach ihnen scheidet sich beim Kochen desselben mit Wasser ein Harz ab, das schmilzt und oben auf Dieses Harz hat seine Eigenthümlichkeiten. schwimmt. Es ist in Wasser ganz unauflöslich, bekommt aber, darin erwärmt, eine Elasticität, die zwischen +80° und 90° größer als die von Cautschuck ist, und sich nach dem

Erkalten noch eine Weile erhält; nachher aber wird es hart, so daß es sich pulvern läßt. Von kaltem Alkohol wird es nicht aufgelöst, erweicht aber darin, und ist in kochendem in geringer Menge auflöslich, woraus es sich beim Erkalten wieder in weißen Flocken niederschlägt. Von Aether und flüchtigen Oelen wird es leicht aufgelöst, und scheint also zwischen den gewöhnlichen Harzen und dem Cautschuck zu stehen. Die Auflösung in Wasser, aus der sich das Harz ausgeschieden hat, läßt beim Filtriren eine dem Salep ähnliche Substanz zurück, und scheint Pflanzenschleim zu sein. Beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit setzen sich Häutchen von demselben Schleim ab, der bei einer gewissen Concentration von Alkohol ausgefällt werden kann. Dieser behält dann einen eigenen Stoff aufgelöst, der den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Anthiars auszumachen scheint, und der sich beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse von gelbbrauner Farbe absetzt. Er hat einen äußerst bitteren Geschmack. ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, unauflöslich in Aether. Seine Auflösung in Wasser reagirt schwach alkalisch, und Pelletier und Caventou vermuthen, daß er eine Salzbasis sein könne, wiewohl er weder von Ammoniak noch Talkerdehydrat aus seiner Auflösung gefällt wird. Galläpfelinfusion schlägt ihn nieder, und dieser Niederschlag ist in Alkohol auflöslich, wie es überhaupt mit den Verbindungen der vegetabilischen Salzbasen mit dem Gerbstoff der Fall zu sein pflegt.

Das Anthiar wird, wie das Upasgift, von den Eingebornen im ostindischen Archipelagus zur Vergiftung der Pfeile gebraucht, es ist aber davon eine weit größere Menge, als vom Upasgift, zur Hervorbringung derselben Wirkung nöthig. Weder das Harz noch der Pflanzenschleim haben an diesen Wirkungen Theil, die hauptsächlich in einer Affection des Darmkanals mit Erbrechen und Durchfall bestehen, die sich mit Convulsionen und, nach längerer Dauer dieser Symptome, mit dem Tode endigen. Ein viertel Gran des wirksamen Stoffs oder  $\frac{1}{2}$  Gran des

#### Assa foetida.

ganzen Gummiharzes, in die Pleura eines Kaninchens injicirt, bewirkten in fünf Minuten den Tod des Thieres unter Convulsionen.

Assa foetida, Stinkasant, wird von der Wurzel von Ferula assa foetida durch Einschnitte gewonnen. Frisch eingetrocknet, ist sie hellgelb, wird aber mit der Sie besteht aus gelben, hellbraunen und Zeit dunkler. weißen, zu einer Masse zusammengeleimten Körnern. Sie hat einen starken, sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, nimmt vom Nagel Eindruck an und wird in den Händen weich. Spec. Gewicht 1,327. Brennt, wie Campher, mit klarer Flamme. In Wasser löst sie sich unvollständig zu einer schmutzigen Milch; am besten wird sie von, mit einer Saure oder einem Alkali versetzten Alkohol aufgelöst. Bei starker Kälte läßt sie sich pul-Nach der Analyse von Brandes enthält die Assa vern, foetida 48,85 Harz, 4,6 flüchtiges Oel, 19,4 Gummi, mit Spuren von Kali und Kalksalzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Aepfelsäure, 6,4 Pflanzenschleim, 1,4 Extraktivstoff mit essigsaurem und äpfelsaurem Kali, 0,4 äpfelsauren Kalk, 6,2 schwefelsauren Kalk mit Spuren von schwefelsaurem Kali, 3,5 kohlensauren Kalk, 0,4 Eisenoxyd und Thonerde, 6,0 Wasser und 4,6 fremder Einmengungen von Sand und Pflanzenfaser.

Das flüchtige Oel ist die Ursache des unangenehmen Geruchs; es schwimmt auf Wasser, ist äußerst flüchtig, frisch bereitet farblos und wasserklar, wird aber nachher gelb. Sein Geruch verbreitet sich sehr weit. Es schmeckt zuerst mild, dann bitter und scharf. Zur Auflösung bedarf es 2000 Th. Wassers, ist aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether auflöslich. Dieses stinkende Oel enthält, nach Zeise, Schwefel, riecht daher beim Verbrennen nach schweflichter Säure, und liefert, beim Erhitzen mit Kalium, ein mit Kohle gemengtes Schwefelkalium.

Das Harz wird von Aether in zwei Harze getrennt, von denen das eine 1,6 vom Gewicht der Assa foetida ausmacht, in Aether unauflöslich ist, aber leicht von Alko-

#### 626

hol, Alkali, Terpenthinöl und Mandelöl aufgelöst wird. Es ist dunkelgelb, spröde, geschmacklos und leicht schmelzbar. - Das andere Harz, in Aether leicht auflöslich, ist dunkel grünbraun, spröde, von muschlichem Bruch, riecht gewürzhaft, und schmeckt anfangs unbedeutend, nachher aber anhaltend zwiebelartig und bitter; beim Erhitzen schmilzt es und riecht dann sehr unangenehm. In Alkohol, sowohl wasserhaltigem als wasserfreiem, in Aether, Terpenthinöl und Mandelöl ist es leicht auflöslich. Von Chlor wird es gebleicht. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Mit der Säure erhitzt, entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und wird dann die Flüssigkeit verdünnt und mit Alkali gesättigt, so nimmt sie an der Oberfläche eine himmelblaue Farbe an. Von Salpetersäure wird es pomeranzenroth, dann schwefelgelb, bitterschmeckend, in Wasser etwas auflöslich, unauflöslich aber in Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen. Bei Einwirkung der Säure wird Oxalsäure und, nach Brandes, auch Schleimsäure erzeugt. Es verbindet sich mit Salzsäure und verliert dabei das Grünliche in der Farbe, so wie seine Auflöslichkeit in Spiritus, reagirt sauer, und wird dann nur von kochendem, wasserfreiem Alkohol aufgenommen. Die überstehende Salzsäure färbt sich blaßroth, und wird beim Sättigen mit Alkali unklar und an der Oberfläche himmelblau. In kochendheißer, concentrirter Essigsäure löst es sich auf und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder aus.

Die Assa foetida wird in der Heilkunde sehr viel gebraucht. Sie verdankt ihre Wirksamkeit dem flüchtigen Oel und dem Harz. Sobald sie durch Alter ihren Geruch verloren hat, ist sie unwirksam. In Indien pflegt man die Fässer damit zu bestreichen, um dadurch die Speisen zu würzen.

Bdellium wird von einem in der Levante wachsenden, bis jetzt aber noch unbekannten Baume gewonnen. Wir erhalten es in kleinen, eckigen, durchscheinenden Klumpen, von röthlicher Farbe und glänzendem Bruch,

von schwachem unangenehmen Geruch und einem widrigen terpenthinartigen Geschmack. Beim Kauen zergeht es und klebt an den Zähnen. Sein spec. Gewicht ist 1,371. Beim Erhitzen erweicht es, und angezündet verbrennt es mit einem balsamischen Geruch. Von kaustischem Alkali wird es vollständig aufgelöst. Bei der Destillation giebt es unter andern Ammoniak. Es besteht, nach Pelletier, aus 59,2 Harz, 9,2 Gummi, 30,6 Pflanzenschleim, 1,2 flüchtigem Oel (und Verlust). - Das flüchtige Oel ist schwerer als Wasser. Das Harz ist durchsichtig, wird aber durch Kochen mit Wasser weiß und undurchsichtig. Es schmilzt zwischen + 55° und 60°. Das Gummi ist gelbgrau, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, ohne Zeichen von Schleimsäure. Eben so der Pflanzenschleim, der mit Wasser schleimig, von Alkohol coagulirt, und von Salpetersäure zu einer dünnen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Das Bdellium wurde sonst in der Heilkunde angewendet, jetzt wird es aber nur wenig mehr gebraucht.

Euphorbium wird von Euphorbia officinalis, antiquorum und canariensis, im Inneren von Afrika, erhalten. Es kommt in größeren, weniger runden Stücken zu uns, oft mit Löchern durchsetzt, von den Stacheln der Pflanze, um die es erstarrte, und ist äußerlich schmutziggelb oder röthlich und inwendig weiß. Es ist trocken, leicht zu pulvern, nicht selten mit fremden, eingemengten Stoffen verunreinigt, hat keinen Geruch und schmeckt anfangs nicht, nachher aber scharf, so dass dadurch Zunge und Gaumen entzündet werden. Man muß den Mund mit Oel ausspühlen, um den Geschmack ganz los zu wer-Diese Substanz ist so scharf, daß wenn man beim den. Pulvern derselben nicht die größte Vorsicht beobachtet, Nase, Augen und oft das ganze Gesicht durch den Staub inflammirt werden. Es ist von Laudet, Braconnot, Pelletier und Brandes analysirt worden. Dieselben fanden darin:

## Euphorbium.

	Laudet.	Bra- connot.	Pelletier	. Brandes.
Harz	64,0	37,0	60,8	43,77
Wachs	—	19,0	14,4	14,93
Cautschuck				4,84
Gummi	23,3			
Aepfelsaures Kali	—	2,0	1,8	4,90
Aepfelsauren Kalk		20,5	12,2	18,82
Pflanzenschleim (Bassorin)		—	2,0	
Holz und Unauflösliches	9,3	13,5		5,60
Schwefelsaures Kali				0,45
Schwefelsauren Kalk				0,10
Phosphorsauren Kalk				0,15
Wasser		5,0	8,0	5,40
	96,6	97,0	99,2	98,96.

Pelletier fand außer dem Wasser auch flüchtiges Oel, und Brandes im Wachs 13,7 Cerin und 1,23 Myricin. Da nur Laudet Gummi fand, so ist es ziemlich gewiß, daß er die äpfelsauren Salze für Gummi hielt, und daß also dieser Bestandtheil im Euphorbium nicht vorhanden ist. Das Harz macht seinen Hauptbestandtheil aus. Es ist rothbraun, durchscheinend, spröde, nimmt jedoch vom Nagel Eindruck an, ist idioelektrisch, riecht süßslich, schmeckt brennend, schmilzt in der Hitze, verkohlt sich, ohne bedeutendes Aufblähen, und riecht dabei nach Benzoë. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und mit fetten Oelen läßt es sich zusammenschmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Kalte Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe, bittere Substanz, die nicht von Wasser, wohl aber von Alkohol aufgelöst wird. In der Wärme wird das Harz von der Säure aufgelöst, schlägt sich aber bei der Abkühlung wieder in Gestalt einer gelben, harzähnlichen Substauz nieder. Die Säure enthält Spuren von Oxalsäure und, nach Brandes, auch von Schleimsäure. Von kalter Salzsäure wird es nicht angegriffen, in der kochenden aber etwas aufgelöst. In kaustischem Kali löst

#### Galbanum.

es sich schwer auf, und schlägt sich durch Verdünnung partiell nieder. Auch in Ammoniak ist es etwas auflöslich. Dieses Harz ist giftig und zieht auf der Haut Blasen. — Das Euphorbium wird in der Medicin als blasenziehendes Mittel gebraucht.

Galbanum, von Bubon Galbanum, einer in Afrika, Arabien und Syrien wachsenden Umbellate. Es bildet entweder runde, halb durchscheinende Körner von Haselnußgröße, die äußerlich weißgelb oder röthlichgelb und inwendig weiß sind, und eine etwas zähe und wachsartige Consistenz haben, oder es sind diese zu größeren Klumpen zusammengebacken. Je weniger es an Farbe dunkel geworden ist, um so besser ist es. Das Galbanum hat einen starken, wenig angenehmen Geruch, einen bitteren und unangenehmen Geschmack, der zugleich scharf und wärmend ist. In der Wärme erweicht es, und angezündet, brennt es mit Flamme. Sein spec. Gewicht ist 1,212. Es besteht, nach Meißsner's und Pelletier's Analysen, aus:

	Meilsner.	Pelletier,
Harz	65,8	<b>66,86</b>
Gummi ·	27,6.	19,28
Pflanzenschleim	1,8	—
Flüchtigem Oel	3,47	6 24
Wasser	2,0∫	6,34
Unauflöslichem	2,8	7,52.

Beide fanden außerdem Spuren von äpfelsauren Salzen. Bei der trocknen Destillation giebt das Galbanum ein, Essigsäure enthaltendes, Wasser; dann kommt Oel, das zuerst hellgrün, dann blau und zuletzt rothbraun ist.

Das im Galbanum enthaltene flüchtige Oel ist farblos und wasserklar. Sein spec. Gewicht ist 0,92; es riecht zugleich campherartig und nach Galbanum, schmeckt brennend, hintennach kühlend und bitter, und läßt sich leicht mit Alkohol, Aether und fetten Oelen vermischen. Das Harz ist dunkel gelbbraun, durchscheinend, spröde, von glänzendem Bruch und geschmacklos. In Branntwein löst

630 ·

es sich nicht auf, aber leicht in starkem oder wasserfreiem Alkohol und in Aether, so wie auch in Mandelöl. In Terpenthinöl löst es sich, selbst mit Hülfe von Wärme, nur unbedeutend auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst, und von warmer Salpetersäure wird es zerstört, unter Verbreitung des Geruchs nach Essigsäure, unter Bildung von Oxalsäure und mit Hinterlassung einer gelben, bitteren, spröden Substanz, die nicht schmilzt, sondern sich in der Hitze unter Aufblähen und mit einem eigenen Geruch zersetzt. Mit einer Auflösung von Kalihydrat digerirt, verbindet es sich mit Kali, aber die Verbindung scheidet sich von der alkalischen Flüssigkeit ab und löst sich nur in reinem. Wasser auf.

Das Galbanum wird als inneres Heilmittel angewendet.

Gummigutt, wird von mehreren Pflanzen, wie Stalagmitis cambogioides, Cambogia Gutta, Hypericum bacciferum und cayanense, gewonnen. Wir erhalten es in großen, rothgelben Massen; es hat einen glänzenden Bruch, ist leicht zu Pulver zu reiben, ist geruchlos und schmeckt erst nach einer Weile scharf. Von Wasser wird es zu einer gelben Milch, von Alkohol aber zu einer klaren, rothen Flüssigkeit aufgelöst. In Wasser aufgelöstes Alkali nimmt dasselbe mit tief rother Farbe auf. Das Gummigutt besteht, nach Braconnot, aus 80 Th. gelbem Harz, 19 Th. Gummi und 0,5 Th. fremder Einmengungen. John fand darin 89 Th. Harz und 104 Th. Gummi. Das Harz wird durch Alkohol nicht vollständig vom Gummi getrennt. Man muß es deshalb mit Aether ausziehen, wovon es mit gelber Farbe aufgelöst wird. So wie es nach Verdunstung des Aethers zurück bleibt, ist es hyacinthroth und durchscheinend, und giebt ein gelbes Pulver. Es hat weder Geschmack noch Geruch, fliesst schwer beim Schmelzen, und ist idioelektrisch. Mit Alkohol ausgezogen, bildet es noch, in Folge des noch übrigen Gummigehaltes, mit Wasser eine gelbe Milch, und die, obgleich rothe, Auflösung des Harzes in Alkohol bildet mit Wasser eine gelbe Milch, aus der sich nichts

absetzt. Chlor bleicht und zerstört die Farbe des Harzes, wenn man dasselbe in Chlorwasser vertheilt; wird das Gemenge eingetrocknet und mit Wasser gekocht, so erhält man eine blaßgelbe, in Wasser unauflösliche Substanz, die chemisch gebundene Salzsäure enthält. Salpetersäure verwandelt dasselbe in Bitterstoff, Oxalsäure und Aepfelsäure. Von kaustischem Kali wird es zu einer neutralen, dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die sich wie die Verbindungen der Harze mit Alkali im Allgemeinen verhält, Die Verbindungen desselben mit den alkalischen und eigentlichen Erden sind hellgelb und unauflöslich; eben so die mit den farblosen Metalloxyden. Die Verbindung mit Zinnoxydul ist prächtig gelb, die mit Eisenoxydul braun, mit Kupferoxyd grün. Die mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagene Verbindung mit Bleioxyd enthält, nach Pellesier, ihr halbes Gewicht Bleioxyd.

Das Gummigutt wird in der Heilkunde als inneres Mittel angewendet, und die gelbe Milch, die es mit Wasser bildet, ist eine der reinsten gelben Wasserfarben.

Myrrhe, von Amyris Kataf, in Abyssinien und Arabien. Sie bildet eckige Stücke und Körner, von verschiedener bis zu Haselnuß-Größe. Die beste ist durchsichtig, rothbraun, spröde, zeigt im Bruche hellere, krumme Adern, hat einen eigenen starken Geruch, und einen gewürzbaften, scharfen und herben Geschmack. Die abyssinische Myrrhe ist bisweilen weich und zähe, so daß sie sich wie Talg schneiden läßt. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht vollständig. Sie löst sich großentheils in Wasser zu einer gelblichen Milch auf, und giebt bei der Destillation damit ein flüchtiges Oel. Sie brennt schwer. Bei der trocknen Destillation giebt sie 4 einer rothen Flüssigkeit, die essigsaures und kohlensaures Ammoniak enthält, 4 braunes Oel und 1 Kohle. Nach dem Verbrennen hinterläßt sie 3,6 Proc. Asche, die aus schwefelsaurem, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, etwas schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, und einer Spur von Chlorkalium besteht. Alkohol löst die Myrrhe weit weniger als Wasser auf. Ein Gemenge von Salpeteräther und Alkohol, so

## Myrrhe.

wie ein Gemenge von Ammoniak und Spiritus löst dieselbe am besten auf. In fetten und flüchtigen Oelen ist sie unauflöslich. Die Myrrhe ist von Braconnot und Brandes untersucht worden. Nach ihnen besteht sie aus:

	Braconnot.	Brandes.
Harz	23,0	27,8
Flüchtigem Oel	2,5	2,6
Gummi	46,0	54,4
Pflanzenschleim	12,0	9,3
Salzen (Kali und Kalk mit Schwefel-,	,	
Benzoë-, Aepfel- und Essigsäure)		1,4
Fremder Einmengung		1,6
	83,5	97,1.

Das flüchtige Oel ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb, ist dünnflüssig, riecht wie Myrrhe, schmeckt anfangs milde, dann balsamisch, campherartig. In der Luft verdickt es sich zu einem Firnis. Es läßt sich nicht mit Spiritus überdestilliren. In Alkohol, Aether und fetten Oelen leicht auflöslich. Verbindet sich mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zu einer rothen, durch Wasser trüb werdenden Flüssigkeit. Wird die Auflösung dieses Oels in Aether mit Salzsäure geschüttelt, so zieht letztere einen großen Theil Oel aus und bildet damit unter dem Aether eine rothe Flüssigkeit. Das Harz der Myrrhe besteht aus zweien. Wird das mlt Alkohol aus der Myrrhe ausgezogene Harz, nach Abscheidung des Alkohols, mit Aether behandelt, so zieht dieser, nach Brandes, 5,56 Proc. vom Gewicht der Myrrhe eines rothgelben, durchscheinenden, bei gewöhnlicher Temperatur weichen und schmierigen Harzes aus, das in der Luft allmählich fester wird. Es schmeckt anfangs wenig, nachher aber stark bitter und scharf. In der Wärme schmilzt es mit Aufblähen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Terpenthinöl, in geringerer Menge in Mandelöl auf. Mit Ammoniak giebt es eine unklare Auflösung. - Das Harz, welches vom Aether nicht aufgelöst wird,

633

beträgt 22,24 vom Gewicht der Myrrhe; es ist braungelb, halbdurchsichtig, hart, spröde, schmilzt in der Wärme ganz ruhig, hat weder Geruch noch Geschmack, und erweicht zwischen den Zähnen, wie Wachs. Von Alkohol wird es leicht, von Terpenthinöl wenig, noch weniger vom Mandelöl und von Aether gar nicht aufgelöst. Kaustisches Alkali, selbst Ammoniak, löst dasselbe leicht auf. Mit Baryterde vereinigt es sich zu einem in Wasser auflöslichen, in Alkohol unauflöslichen Salz. Das Gummi bildet, nach Ausziehung des Harzes durch Alkohol, ein weißgraues Pulver, das anfangs geschmacklos scheint, hintennach aber gewürzhaft schmeckt. Von Wasser wird es zu einer schleimigeren Flüssigkeit aufgelöst, als durch ein gleiches Gewicht arabisches Gummi entsteht. Diese Auflösung wird von Alkohol, Kalihydrat, Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen mit weißer Farbe gefällt. Salpetersäure zersetzt das Gummi mit großer Heftigkeit zu Aepfelsäure, Oxalsäure und einem nicht detonirenden Bitterstoff, ohne Zeichen von Schleimsäure. Bei der Destillation giebt dieses Gummi viel essigsaures Ammoniak.

Die Myrrhe wird sehr viel in der Medicin gebraucht, und macht unter andern oft einen Bestandtheil der Zahnmittel aus.

Weihrauch, Olibanum, kommt von Juniperus lycia und thurifera, die in Klein-Asien einheimisch sind. Er kommt in durchsichtigen, spröden Körnern von ungleicher, bisweilen Wallnuß-Größe, zu uns, hat einen mehligen Ueberzug, eine gelbe oder röthliche Farbe, einen eigenen aromatischen Geruch und einen schwachen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,221. Auf Kohlen geworfen, riecht er angenehm, entzündet sich leicht und brennt. Bei der Destillation mit Wasser giebt er ein flüchtiges Oel; in Alkohol ist er auflöslich. Beim Erbitzen schmilzt er unvollständig, und giebt bei der trocknen Destillation ganz weniges, saures Wasser, das kaum Spuren von Ammoniak enthält, eine große Menge braunen, brenzlichen Oels, 12,5 Proc. Kohle, und in dieser 2,75 Proc. Asche, die aus Kali und Kalk mit Schwefelsäure, Phosphor-<u> เล็บ</u>re

säure und Kohlensäure besteht, und etwas Chlornatrium enthält. Der Weihrauch besteht, nach Braconnot, aus 56 Harz, 5 flüchtigem Oel und 30 Gummi. Nach Pfaff enthält er 53 Harz und 47 Gummi. Das flüchtige Oel ist blaßgelb und riecht nach Citronen. Das Harz ist rothgelb, spröde, springt beim Trocknen und ist geschmacklos. Bei + 100° erweicht es und erfordert zum Schmelzen eine noch stärkere Hitze. Angezündet brennt es unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs. In Alkohol ist es leicht auflöslich. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Von Salpetersäure wird es in einen leicht auflöslichen und einen schwer auflöslichen bittern Stoff verwandelt. Mit kaustischem Kali verbindet es sich zu einer unklaren, emulsionsartigen Flüssigkeit.

Der Weihrauch wird meist nur als Räuchermittel, z. B. zu den Räucherkerzen, dem Räucherpulver, angewendet.

Opium. Es wird aus den grünen Saamenköpfen des Mohns, Papaver somniferum, durch Einschnitte, größtentheils aber durch Auspressen oder Auskochen der ganzen Pflanze mit Wasser gewonnen, und macht den Gegenstand der Mohn-Anpflanzungen in Klein-Asien und Aegypten aus, woher es gewöhnlich nach Europa kommt. Es ist von allen Gummiharzen das meikwürdigste, und obgleich man darin, wie wir schon sahen, mehrere neue Stoffe entdeckt hat, so bedarf es doch noch, zur richtigen Kenntniß seiner Zusammensetzung, einer ferneren Untersuchung. Das Opium kommt in großen ovalen, faustgroßen und noch größeren Stücken zu uns, von einer braunen Farbe, außen überzogen mit den Saamenhülsen einer Rumexart, um das Zusammenbacken der noch frischen und weichen Klumpen zu verhindern, was gewöhnlich auf die Art in eine Verfälschung übergegangen ist, dals man jene Hülsen in großer Menge in die Klumpen selbst eingeknetet findet. Es ist gewöhnlich hart, bisweilen aber auch zähe und biegsam, von noch anhängender Feuchtigkeit. Es hat, besonders beim Erwärmen, einen eigenthümlichen, für

Viele unangenehmen Geruch und einen sehr bitteren Geschmack. In Wasser gelegt, erweicht es durch und durch und läßt sich zu einem Brei zerrühren. Von Branntwein wird es besser und vollständiger, als von Alkohol oder Wasser allein, aufgelöst. Wird es mit Wasser destillirt, so geht eine, stark nach Opium riechende, Flüssigkeit über, aber kein flüchtiges Oel.

Das Opium ist von Bucholz und von Braconnot analysirt worden, aber diese beiden Analysen sind älter, als die Entdeckung von Morphin und Narcotin als Salzbasen, und können daher keinen großen Anspruch auf Richtigkeit machen. Die Analyse von Bucholz giebt noch am besten eine Vorstellung von der Zusammensetzung des Opiums, die sich indessen durch eine neue, und nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft ausgeführte Analyse bedeutend verändert zeigen wird. Bucholz fand: Harz 9,0, Gummi 30,4, Extraktivstoff 35,6, Cautschuck 4,8, Pflanzenleim 11,4, holzige Theile (Epidermis von den Köpfen, die beim Abschaben mit ging) 2,0, Wasser und Verlust 6,8. - John, der nach Entdeckung des Morphins das Opium analysirte, giebt an: übelriechendes, ranziges Fett 2, braunes hartes Harz 12, braunes, weiches Harz 10, elastische Substanz 2,0, Morphin 12. balsamisches Extrakt 1, extraktartigen Stoff 25, mekonsaure Kalk- und Talkerde 2,5, Epidermis von den Köpfen 18,5, Wasser, Riechstoff und Salze 15.

Das Opium wird von den Mahomedanern, deren Religion ihnen den Gebrauch des Weins verbietet, als berauschendes Mittel gebraucht. Es ist eines der schätzbarsten Mittel in der Heilkunde; es macht Schlaf, vermindert die Reitzbarkeit und ist schmerzstillend. Es wird in sehr verschiedener Form angewendet: in Substanz, so wie es ist, als Auflösung in verdünntem Spiritus, in Wein, als Extrakt, bereitet durch Abdampfung der wäßsrigen Auflösung des rohen Opiums und Abdampfung derselben bis zur Extraktdicke im Wasserbade u. s. w. Beim Morphin erwähnte ich, daß viele Umstände für die Meinung zu sprechen scheinen, daß diese Wirkungen des Opiums von den darin enthaltenen Morphinsalzen hervorgebracht werden, daß aber auch wiederum andere Umstände diese Vermuthung zweifelhaft machten. Zu den Gründen, die am meisten gegen diese Meinung sprechen, gehört die Erfahrung, daß wenn man Opium mit Wasser extrahirt und die Auflösung mit Talkerdehydrat behandelt, welches die Salzbasen abscheidet, diese Auflösung nach dem Abdampfen ein Extrakt liefert, welches noch dieselben Wirkungen äußert. Diese Umstände veranlaßten Lindbergson (pag. 253.) zu der Erklärung, daß der eigentlich wirksame, schlafmachende und berauschende Bestandtheil des Opiums sein extraktförmiger Stoff sei, von dem er die Erfahrung gemacht zu haben glaubt, daß davon eine weit geringere Dosis, als von Opium, die narcotischen Wirkungen hervorbringe.

Opoponax wird, durch Einschnitte in die Wurzel von Pastinaca Opoponax, in der Levante und im südlichen Europa gewonnen. Es bildet rothgefleckte Körner bis zur Größe einer Haselnuß, inwendig röthlich und von mattem Bruch, spröde, leicht, schwach wie Ammoniakgummi riechend, und ekelhaft, scharf und lange anhal-Sein spec. Gewicht ist 1,622. tend schmeckend. Das Opoponax entzündet sich leicht und verbrennt mit Flamme. Mit Wasser giebt es eine Emulsion, die Lackmus röthet. und woraus sich das Harz bald absetzt. Alkohol löst es theilweise zu einer rothen Flüssigkeit auf. Bei der Destillation giebt es ein saures Wasser, das kaum Spuren von Ammoniak enthält, eine Menge eines braunen Oels, und hinterläßt eine poröse Kohle. Es besteht, nach Pelletier, aus 42 Harz, 0,3 Wachs mit Spuren von Cautschuck. 33,4 Gummi, 4,2 Stärke, 2,8 Aepfelsäure, 1,6 bittere, 9.8 salzartige, unlösliche Substanz, und 5,9 Wasser mit Spuren von flüchtigem Oel. Das Harz ist rothgelb, bei + 50° schmelzbar, und in Alkohol und Aether leicht auflöslich. Salpetersäure wirkt langsam darauf und verwandelt es in eine gelbe Masse von ranzigem Geruch, in Bitterstoff und Oxalsäure. Die Alkalien lösen es mit rother Farbe auf. Die Säuren fällen es aus dieser Auflösung in

gelben Flocken. Das Gummi ist gelb und an den Kanten durchscheinend. Mit Salpetersäure, die es schwierig angreift, giebt es sowohl Schleimsäure als Oxalsäure. Seine Auflösung in Wasser ist schleimig; von Kalkwasser und von neutralen Blei-, Quecksilber- oder Silber-Salzen wird sie nicht gefällt, wohl aber von Bleiessig und von Alkohol.

Das Opoponax wird in der Heilkunde gebraucht.

Sagapenum soll von Ferula Persica kommen, und wird aus Aegypten zu uns gebracht. Es besteht aus einzelnen Körnern, die auswendig rothgelb, inwendig etwas blasser und halb durchsichtig sind, durch die Wärme der Hand erweichen, an den Fingern kleben, stark knoblauchartig riechen und ekelhaft scharf und herbe schmecken. Es wird bisweilen mit zerstoßenem Bdellium verfälscht, welches aber nicht zwischen den Fingern erweicht. Bei der Destillation mit Wasser giebt es ein flüchtiges Oel. Es ist von Brandes analysirt worden, der es aus 50,29 Harz, 3,73 flüchtigem Oel, 32,72 Gummi mit wenigen Salzen, 4,48 Pflanzenschleim, 0,85 äpfelsaurem und schwefelsaurem Kalk, 0,27 phosphorsaurem Kalk, 4,3 fremder Einmengung und 4,6 Feuchtigkeit (Ueberschufs 1,24) zusammengesetzt fand. Das flüchtige Oel ist blaßgelb, dünnflüssig, auf Wasser schwimmend, unangenehm knoblauchartig riechend, und anfangs milde, dann wärmend, bitter und zwiebelartig schmeckend. Es scheint ein flüchtigeres, zwiebelartig riechendes Oel zu enthalten (p. 498.), das sich bald verflüchtigt, worauf das zurückbleibende Oel den Zwiebelgeruch verliert, einen terpenthinartigen und campherähnlichen Geschmack bekommt. In der Luft verwandelt es sich leicht in ein durchsichtiges Harz. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Das Harz wird von Aether in zwei getrennt. Das eine ist darin unauflöslich. Es ist braungelb, spröde, geruch- und geschmacklos. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen. In Alkohol ist es leicht auflöslich, in Terpenthinöl und Mandelöl selbst beim Erhitzen unauflöslich. Von kaustischem Kali wird es leicht aufgelöst, nicht aber von Ammoniak. Es beträgt 2,38 Proc. vom Gewicht des Sagapenums. Das andere wird

sowohl von Alkohol als Aether aufgelöst. Es ist rothgelb, durchsichtig, anfangs weich, erhärtet aber allmählich. Es riecht nach Sagapenum, schmeckt anfangs fett und mild, nachher unangenehm und bitter. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen und entzündet sich. In Terpenthinöl und Mandelöl ist es schwer auflöslich. Das Pulver von diesem Harz färbt sich in ervjärmtem Chlorwasser grün und blau. Schwefelsäure löst dasselbe mit dunkelrother Farbe auf. Bei Zusatz von Wasser schwimmt eine dunkel violette Substanz auf, während die Flüssigkeit roth wird. Kochende Salpetersäure löst es, unter Bildung von Oxalsäure, einem großen Theile nach auf. Es bleibt ein gelbes, sprödes, verändertes Harz zurück, das sich etwas in Wasser auflöst, bitter schmeckt, von Alkohol, Terpenthin- und Mandelöl leicht aufgelöst wird, aber nicht von Aether. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen. Aus der sauren Auflösung schlägt Ammoniak gelbe Flocken nieder, die sich in einem Ueberschuß des Alkali's mit rother Farbe auflösen. Chlorwasserstoffsäure, mit dem Harz digerirt, färbt sich blaßsroth, dann violett, hierauf blau und beim Kochen braunroth. Von Alkali wird sie nicht gefällt. Das Unaufgelöste ist blau und mit schön blauer Farbe in Alkohol auflöslich. Ammoniak giebt damit eine schmutzig-gelbe, unklare Auflösung. Das veränderte Harz löst sich in Ammoniak wenig auf, und die Flüssigkeit wird unklar; es verbindet sich mit Kali, löst sich aber nur einem geringen Theile nach in der alkalischen Flüssigkeit auf.

Das Sagapenum wird in der Heilkunde angewendet, fängt aber an verlassen zu werden, da es weniger wirksam als G. ammoniacum und galbanum ist.

Scammonium (Aleppense) kommt von Convolvulus Scammonea, in Klein-Asien. Es wird hauptsächlich in der Gegend von Aleppo gesammelt. Es kommt in großen, trocknen, leichten, weichen und porösen Massen zu uns, die glänzenden Bruch und aschgrauen Strich haben. Es ist spröde und leicht zu pulvern, riecht unangenehm, schmeckt zuerst unbedeutend, dann aber ekelhaft,

bitter und scharf. Wird die Oberfläche mit einem nassen Finger gerieben, so wird es weißs. Es giebt ein weißes oder grauliches Pulver. Wasser wird von Scammonium milchicht und bekommt zuletzt einen Stich in's Grüne. In der Wärme schmilzt es vollkommen. Das Fulver davon geht beim Kochen mit Wasser in eine Masse zusammen. Eine schlechte Sorte, Scammonium Smyrnense genannt, wird durch Einkochen des ausgepreßsten Saftes gewonnen. Es hat eine dunklere, fast schwarze Farbe, eine dichtere und härtere Textur, läßt sich schwer pulvern, giebt mit Wasser eine schmutzig-milchichte Auflösung, und beim Kochen mit Wasser geht sein Pulver nicht in eine Masse zusammen. - Das Scammonium wird oft mit Mehl. Asche, Sand, Kohlengestiebe, mehreren anderen Extrakten verfälscht, und überhaupt ist kein anderes Scammonium für gut zu halten, als solches, das leicht zu brechen ist, " wenig schwer ist, nicht brenzlich riecht, dessen erkaltendes Decoct nicht gelatinirt und das auf Kohlen ohne Geruch nach Pech verbrennt. Nach Versuchen von Vogel und Bouillon-Lagrange enthielt es 60 Proc. Harz, 3 Gummi, 2 bitteren Stoff und 35 unauflöslichen, mit Sand gemengten Rückstand. Das Harz ist gelb, durchscheinend, spröde, und in Alkohol leicht auflöslich. Aus dem Smyrna-Scammonium ist es braun, durchsichtig, schwer pulverisirbar und giebt mit Alkohol eine dunklere Auflösung.

Das Scammonium ist ein vortreffliches, und in der Heilkunde häufig angewendetes Abführungsmittel.

Thridacium (Lactucarium) wird erhalten, wenn unsere gewöhnliche Salatpflanze während der Blüthe, oder wenn sie in Saamen übergeht, am Stengel verletzt, und der ausfließende Saft auf einem baumwollenen Tuch aufgefangen wird, welches man, sobald es dadurch völlig benetzt ist, in wenigem Wasser ausdrückt, das man nachher auf einer flachen Schaale bei gewöhnlicher Lufttemperatur an einem trocknen Orte verdunsten läßt; es erhärtet dabei zu einem braunen, spröden Extrakt, von bitterem Geschmack, das in feuchter Luft erweicht. In Wasser löst es sich mit braungelber Farbe auf, die Auflösung läßt sich filtriren, röthet Lackmuspapier, Ammoniak fällt daraus phosphorsauren Kalk, und Galläpfelinfusion bewirkt darin einen starken Niederschlag; man weiß aber nicht, welche Substanz gefällt wird. Sie wird auch von salpetersaurer Baryterde, oxalsaurem Ammoniak, salpetersaurem Silberoxyd, so wie auch von Alkohol getrübt. Was für Stoffe darin enthalten sind, ist unbekannt; aber Caventou und Boullay haben darin vergebens eine vegetabilische Salzbase gesucht.

Das Thridacium wird in der Heilkunde angewendet, wo es dieselben nervenbetäubenden Wirkungen, wie das Opium, hervorbringt, ohne von den Nachtheilen zu zeigen, die mit dem Gebrauch des Opiums verbunden sind, Ein amerikanischer Arzt, Coxe, war der erste, welcher vor noch nicht langer Zeit darauf aufmerksam machte, Auf die oben angeführte Art erhält man es in geringer Menge und es wird theuer; man hat deshalb noch andere Methoden, wodurch es weniger theuer, aber auch weniger rein gewonnen wird. Probart schneidet, kurz nach der Blüthezeit, den Lactucastengel an der Wurzel ab, nimmt die Blätter und Spitzen weg, öffnet die gröberen Stengel und den Stamm, nimmt daraus das saftige Zellgewebe weg, worauf die Corticaltheile, in denen die mit Milchsaft gefüllten Gefälse laufen, zerschnitten, mit Wasser ausgekocht, und das Decoct zum Extrakt abgedampft wird, Caventou presst die ganze Pflanze aus und dampft den ausgepressten Saft zum Extrakt ab.

### Cautschuck.

Cautschuck (Gummi elasticum, Resina elastica) findet sich in verschiedenen Gewächsen in einer milchartigen Auflösung. Es wird hauptsächlich aus Siphonia Cahucu (auch Hevea Guianensis, H. Cautschuc, Jatropha elastica genannt), einem in Süd-Amerika wachsenden Baume gewonnen, in dessen Rinde man Einschnitte bis auf das Holz macht, aus denen ein Milchsaft ausfließt, den man aufsammelt. Einen ähnlichen Saft bekommt man

# Cautschuck.

auch von Castilleja elastica, Cecropia peltata. Hippomene biglandulosa, Ficus religiosa und indica, Artocarpus integrifolia, Urceolaria elastica, und vielleicht von noch mehreren. Man hat angegeben, der Milchsaft von Mohn (pag. 636.) und von Lactuca enthalte Cautschuck. Es ist möglich, daß es von dieser Substanz, gleich wie von den Harzen, mehrere Species giebt, und also Cautschuck von verschiedenen Eigenschaften existirt. Das Cautschuck, welches ich hier beschreiben werde, kommt von Siphonia.

Das Cautschuck ist seit nicht viel länger als einem Jahrhundert in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Beschreibung davon wurde von de la Condamine aus Amerika geschickt und im Jahr 1751 gedruckt. Nachher wurden seine Eigenschaften und Anwendungen von Maquer, Berniard, Achard, Fourcroy, Grossart, Fabroni, Howison, Roxburg beschrieben. Die letzten Untersuchungen darüber sind von Faraday.

Das Cautschuck kommt im Handel gewöhnlich in Form größerer und kleinerer Flaschen vor, auf denen ehemals verschiedene Striche gezeichnet waren, die aber jetzt gewöhnlich glatt und zusammengedrückt sind, und eine schwarze Farbe haben. Diese Flaschen werden so gemacht, daß man auf Formen von trocknem Thon den ausgeflossenen Saft streicht, ihn dann über Flammenfeuer eintrocknet und dabei berauchen läßt, wovon die schwarze Farbe kommt; so wird dann fortgefahren, und der Saft schichtenweise aufgelegt, bis die Flasche die gehörige Dicke erlangt hat, worauf man sie in Wasser legt, welches den Thon aufweicht, so dass er sich herausspühlen lässt. Das so erhaltene Cautschuck ist durch den Rufs, der es schwarz färbt, so wie durch alle die Pflanzenstoffe verunreinigt, die der Saft zugleich noch enthält, und die bei seiner Gerinnung eingeschlossen werden. Weniger häufig kommt das Cautschuck in großen, dicken, platten, weißen oder blaß wachsgelben Stücken vor. Neuerlich hat man angefangen, den Saft selbst in gut verkorkten und ganz vollen Flaschen nach Europa zu versenden, was ganz gut glückt,

und wahrscheinlich wird dieser Saft in Kurzem eine eben so allgemeine Handelswaare, wie die Cautschuckflaschen selbst, werden. Der Saft, so wie er zu uns kommt, ist, nach Faraday, blaßgelb, dick und dem Rahme ähnlich. In der Flasche bedeckt er sich mit einer Haut von erstarrtem Cautschuck, was nicht # Proc. von dem nicht coagulirten ausmacht. Er riecht säuerlich und halb faul, in Folge der Verderbniß einer Portion von darin aufgelöstem Pflanzeneiweißs. Sein spec. Gewicht ist 1011,74. In einer dünnen Lage ausgestrichen, erhärtet er bald und verwandelt sich in zähes, elastisches Cautschuck von braungelber Farbe, das 45 Proc. vom Gewicht des Saftes be-Wird dieser Saft erhitzt, so gerinnt sogleich das trägt. Cautschuck und schwimmt in einer Flüssigkeit, welche die anderen Bestandtheile des Saftes aufgelöst enthält. Diese Gerinnung wird durch einen in der Flüssigkeit aufgelösten Antheil von Pflanzeneiweiß verursacht, welches bei seiner Gerinnung das in der Flüssigkeit emulsionsartig suspendirte Cautschuck in agglutinirten Zustand ansammelt. Auch Alkohol scheidet ein Coagulum von Cautschuck und Pflanzeneiweiß ab. Alkali entwickelt aus dem Safte einen üblen Geruch, ohne ihn aber gerinnen zu machen. Wird der Saft sich selbst überlassen, so erheben sich die emulsiven Theile, wie Rahm, auf die Oberfläche, während die darunter befindliche Flüssigkeit braun und klar wird. Mit Wasser läßt er sich verdünnen ohne zu gerinnen und ohne sich weiter, als verdünnt zu werden, zu verändern, worauf er aber durch Wärme, Abdampfung, Alkali u. s. w. dieselbe Veränderung, wie zuvor, erleidet. Um das Cautschuck rein zu erhalten, wird der Saft mit seinem 4fachen Volum Wassers in einem Gefäße verdünnt, das am Boden mit einer, beliebig verschließbaren, Oeffnung versehen ist. Nach 24 Stunden, nachdem das Cautschuck sich als ein Rahm obenauf erhoben hat, zapft man die darunter stehende Flüssigkeit fast ganz ab, vermischt dann das Zurückbleibende mit mehr Wasser, das man nach dem Klarwerden von Neuem abläßt, was man so oft wiederholt, als das Wasser noch etwas aufnimmt. In dem

reinen Wasser erhält sich das Cautschuck besser suspendirt, ohne aufzuschwimmen, weshalb man erst etwas Kochsalz oder Salzsäure zusetzen kann, die man dann, nachdem alle fremden vegetabilischen Stoffe ausgewaschen sind, mit reinem Wasser wegnimmt. In diesem Zustand erhält man nun das Cautschuck rein, aber durchdrungen mit Wasser und in so feiner Vertheilung, das es sich bei dem geringsten Umrühren mit dem Wasser wieder zu einer Milch vermischt, die sich nur langsam klärt, und worin das Cautschuck keine andere Art von Veränderung erleidet, als daß es an der Berührungsfläche mit der Luft nach und nach zu einer dünnen Haut gesteht. In diesem Zustand ist das Cautschuck milchweiß; um es zusammenhängend und elastisch zu bekommen, braucht man es nur von dem Wasser zu befreien, was entweder durch Verdunsten oder dadurch geschieht, daß man es auf Körper legt, die das Wasser einsaugen, wie Löschpapier, Ziegelsteine u. dergl. Sobald es eine gewisse Portion Wassers verloren hat, fangen die Theile an, zusammenhängend zu werden, wobei es weiß bleibt; nach und nach vermehrt sich, mit dem Weggehen des Wassers, der Zusammenhang, und es bildet bald eine weiße, undurchsichtige, elastische Haut, die, nach der völligen Verdunstung des Wassers, wie eine Hausenblasengelee, durchsichtig und farblos wird, ohne alle Zeichen von faseriger Textur. Sobald das Cautschuck zusammenhängend zu werden angefangen hat, läßt sich daraus leicht durch Pressen ein großer Theil des Wassers entfernen. Es behält in diesem Zustande die Form des Gegenstandes, auf den man es gestrichen hat.

Man kann sich vorstellen, daß die Ursache dieser Erscheinungen die ist, daß das Cautschuck, so wie es in dem Safte der Pflanze erzeugt wird, mit Wasser verbunden und davon auf eine Art durchdrungen ist, die das Zusammenhaften der kleinsten Theilchen gänzlich verhindert, weshalb sie sich so leicht in der Flüssigkeit wie eine Milch aufschlämmen lassen. Sobald das Wasser bis zu einem gewissen Grade abgeschieden wird, und die kleinsten Theilchen ihren gegenseitigen Attractionssphären näher kommen, haften sie zusammen, wozu überdieß schon das erhärtete Cautschuck, bei reiner Oberfläche, eine so große Neigung hat. Diese Erscheinung ist also fast nur mechanisch, zumal da es möglich ist, daß das aufgeschlämmte Cautschuck sich in keiner anderen Art von Verbindung mit Wasser, als der bloßen Benetzung, befände, gleichwie es mit der Aufschwellung von Leim, Häuten und anderen thierischen Stoffen der Fall ist.

Reines Cautschuck ist, so wie man es auf die eben erwähnte Weise erhielt, durchsichtig, farblos, wenn es nicht von sehr bedeutender Dicke ist, wo es einen Stich in's Gelbe zeigt; es haftet schwach an den Gegenständen, die seine Oberfläche berührt, eine Eigenschaft, die es Monate lang behält, und frisch geschnittene Oberflächen, die man, ohne sie zu berühren, an einander drückt, haften sogleich mit derselben Kraft, wie vor dem Zerschneiden, zusammen (Vergl. Th. IV.). Es ist vollkommen elastisch und nimmt nach dem Ausziehen wieder sein voriges Volum an; das durchsichtige wird bei starkem Ausziehen unklar, perlfarben und faserig, was sich beim Zusammenziehen wieder verliert. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Sein spec. Gewicht ist 0,925, das durch sehr starkes Zusammenpressen nicht bleibend erhöht werden konnte. In der Kälte erhärtet es, ist schwer zu biegen, wird aber nicht spröde, was sich durch Erwärmen wieder verliert. Auch nach sehr langer Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur verliert es seine Biegsamkeit. In der Wärme erweicht, kann es stark abgekühlt werden, ohne sogleich zu erhärten, was erst nach und nach kommt.

Einmal zusammengegangen, läßt es sich auf keine Weise wieder in seinen emulsiven Zustand versetzen. In Wasser lange gekocht, erweicht es, quillt auf und löst sich in diesem Zustande leichter in Auflösungsmitteln auf, nimmt aber in der Luft bald wieder seinen vorigen Umfang und Zustand an. Das gewöhnliche schwarze wird durch Kochen an den Kanten durchsichtig. In Alkohol ist es ganz unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel ist

der'Aether, der aber von allem eingemengten Alkohol frei sein muß, wozu man erst nach dem Schütteln mit mehrmals erneuerten Portionen Wassers gelangt. Es löst sich darin ganz leicht auf; die Auflösung ist farblos; bei dem rußsigen bleiben dabei Ruß und fremde Stoffe zu-Nach Verdunstung der Aether-Auflösung bleibt rück. das Cautschuck mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück, behält aber, wie im frischen Zustande, lange eine anhaftende Oberfläche. Die Auflösung in Aether wird durch Alkohol gefällt. In rectificirtem Steinöl schwillt das Cautschuck zu dem 30 fachen seines Volums auf. Durch Kochen löst sich ein Theil auf, und es bleibt ein anderer unaufgelöst, der, nach de Saussure, darin ganz unauflöslich ist, obgleich er im Uebrigen alle Eigenschaften des Cautschucks hat. Beim Abdampfen läßt die Auflösung das Cautschuck wenig verändert zurück, es erhält sich aber lange klebrig, weil es nicht leicht die letzten Antheile Steinöls entweichen läßt. Es trocknet am besten in einem Strome von Wasserdämpfen, und wird die Auflösung in einer Retorte mit Wasser gekocht, so erhält man das Steinöl wieder und das Cautschuck auf dem Wasser schwimmend. Es löst sich ferner in rectificirtem brenzlichen Oel auf, zumal in dem durch Destillation der Steinkohlen erhaltenen, wovon es in der Wärme in allen Proportionen aufgenommen wird, aber auch das aus diesen Auflösungen zurückbleibende muß in Wasserdämpfen getrocknet werden, wenn es zu riechen oder zu kleben aufhören, d. h. wenn es die letzten Antheile vom Auflösungsmittel verlieren soll.

Das Cautschuck wird, mit Verlust seiner Elasticität und ohne sie nach dem Trocknen wieder zu bekommen, von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst. Zuerst quillt es auf und wird dann aufgelöst. Nach Achard wird es nicht von Lavendel-, Nelken-, Zimmet-, Lein- und Mohn-Oel, und auch nicht von brenzlichem Oel animalischen Ursprungs (Dippel's Oel) aufgelöst. Man giebt an, daß es aus der Auflösung in Cajeputöl, unter Beibehaltung seiner Elasticität, durch Alkohol niedergeschlagen werden könne. Mit anderen flüchtigen Oelen ist diels nicht der Fall, sondern es wird klebrig und schmierig.

Für sich erhitzt, erfordert das Cautschuck +120°, und darüber, zum Schmelzen, und einmal geschmolzen, verträgt es, ohne Zersetzung, eine noch weit stärkere Hitze. Nach dem Erkalten ist es schmierig, klebrig und halbflüssig, wie venetianischer Terpenthin, in welchem Zustand es sich jahrelang erhält; aber als dünne Haut der Luft ausgesetzt, trocknet es endlich und wird hart, wozu jedoch mehr als ein Jahr erforderlich ist. In diesem Zustand ist es in Alkohol von 0.815 unauflöslich oder wenigstens höchst unbedeutend auflöslich; dasselbe ist auch mit concentrirten Auflösungen von kaustischem Alkali der Fall, woraus sich nach dem Filtriren durch Sättigen mit einer Säure nur sehr wenig niederschlägt. Wird Cautschuck sehr stark erhitzt, so fängt es an zu rauchen und giebt einen eigenen, nicht unangenehmen Rauch, der sich zuletzt entzündet und mit klarer, aber rußender, Flamme verbrennt. Bei der trocknen Destillation geht ein brenzliches Oel über, und es bilden sich brennbare Gase, aber weder Kohlensäure, noch Wasser, noch Ammoniak. Von dem rohen, in Form von Flaschen zu uns kommenden Cautschuck erhält man bei der Destillation sowohl Wasser, als Kohlensäure und Ammoniak, die von den darin enthaltenen fremden Stoffen herrühren.

Das Cautschuck ist in der Luft unveränderlich, und wird nicht von Gasen, wie Chlorgas, schweflichtsaurem Gas, Chlorwasserstoffsäuregas, Ammoniakgas, Fluorkieselgas u. a., angegriffen, ein Umstand, der dasselbe zu einer ganz unentbehrlichen Substanz bei chemischen Untersuchungen macht. Von Schwefelkohlenstoff wird es nicht aufgelöst, aber etwas davon durchdrungen. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst oder angegriffen, und die concentrirten wirken ebenfalls nicht anders, als durch gegenseitige Zersetzung, darauf. Concentrirte Schwefelsäure damit digerirt, verkohlt es nur oberflächlich, bildet keinen Gerbstoff, und selbst nach Monaten ist noch viel davon unzersetzt übrig; bei erhöhter Temperatur entwikkelt sich schweflichtsaures Gas, das Cautschuck geht in geschmolzenen Zustand über und die Masse wird terpenthinartig. Wasser scheidet daraus eine harzähnliche, er-Salpetersäure färbt dasselbe gelb, härtende Masse aus. und die rauchende löst es in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe und unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auf. Aus dieser Auflösung schlägt Wasser gelbe Flokken nieder, die in Alkohol, Säuren, Alkali, nicht aber in flüchtigen Oelen auflöslich sind. Diese Substanz verbrennt bei einer Temperatur von +100°. Das Cautschuck ist in Alkali unauflöslich. Faraday kochte reines Cautschuck mit so concentrirtem Kalihydrat, daß es bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne daß sich jenes auflöste, es wurde aber dabei an den Kanten perlfarben, und quoll, ungefähr so, wie in reinem Wasser, etwas auf.

Der Saft, woraus sich das Cautschuck absetzt, enthält, nach Faraday, in 100 Theilen 31,7 Cautschuck, 1,9 Pflanzeneiweißs und Spuren von Wachs, 7,13 eines eigenen, bitteren, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löslichen Stoffes, der von salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird und Stickstoff enthält, 2,9 einer in Wasser und nicht in Alkohol auflöslichen Substanz, und 56,37 Wasser mit einer geringen Menge freier Säure, die salpetersaures Bleioxyd fällt und Eisenoxydsalze grün färbt, ohne sie zu fällen. Diese Substanzen finden sich nun in gewöhnlichem Cautschuck eingetrocknet und eingeschlossen, wenn auch nicht gerade ganz in dem angegebenen Verhältniß, doch in bemerkenswerther Menge, weshalb auch das spec. Gewicht dieses Cautschucks größer ist, nämlich 0,9335.

Das Cautschuck soll, nach Faraday's und Ure's Untersuchungen, keinen Sauerstoff enthalten. Faraday fand es zusammengesetzt aus 87,2 Th. Kohlenstoff und 12,8 Th. Wasserstoff, was nahe 4 Atomen Kohlenstoff und 7' Atomen Wasserstoff entspricht; hiernach ist die procentische Zusammensetzung 87,5 Kohlenstoff und 12,5 Wasserstoff.

Die Anwendung des Cautschucks ist sehr groß und wird mit der Zeit noch größer. Die allgemeinste ist,

durch die Klebrigkeit seiner frischen Oberfläche, die beim Zeichnen mit Graphit gemachten Striche wegzunehmen. In chemischer Hinsicht wird es zu biegsamen Röhren angewendet. Die aus Westindien zu uns geführten Flaschen werden in mehreren Fällen angewendet; sie können, nach dem Erweichen, durch Lstündiges Kochen in Wasser, durch allmähliche Einpressung von Luft ausgedehnt werden, bis sie so dünne geworden sind, daß sie einen Durchmesser von 10 bis 15 Zoll bekommen und dann mit Vortheil als Gasbehälter benutzt werden können. Mit der Auflösung in Aether oder mit der mit Wasser vermischten Cautschuckmilch verfertigt man Catheter, biegsame Röhren von verschiedenem Durchmesser u. dergl. Die Cautschuckmilch wird zu diesem Endzweck auf schwach gebrannte Formen von Gyps gestrichen, die sogleich das Wasser einsaugen und die zunächst darauf liegende Schicht zusammenbängend machen. Ferner hat man ganz vortreffliche wasserdichte Zeuge auf die Weise gemacht, daß man das Zeug mit Cautschuckmilch bestreicht und zwei so bestrichene Zeuge auf einander legt und zusammenpreßt. Macintosh, der diels zuerst versuchte, legte eine dünne Schicht einer dicken und concentrirten Auflösung von Cautschuck in brenzlichem gereinigten Steinkohlenöl zwischen zwei Zeuge, die dann durch Walzen und nachheriges völliges Austrocknen auf einander befestigt wurden. Solche Zeuge sind für Regen und Wasser überhaupt, völlig undurchdringlich. Es ist unmöglich, alle die wichtigen Anwendungen, die man noch vom Cautschuck machen wird, vorauszusehen, sobald man seinen natürlichen Saft oder das im Emulsions-Zustand gewaschene und mit Wasser vermischte Cautschuck als Handelswaare zu versenden anfangen wird. Geschmolzenes Cautschuck wende ich in sehr vielen Fällen an, um Juncturen bei Destillationen, wo Säuren oder eine hohe Temperatur die Anwendung von gewöhnlichem Lutum nicht zulassen, luftdicht zu machen.

# Pflanzenfarben.

### Pflanzenfarben.

Die lebenden Pflanzen prangen mit den schönsten Farben. Unzählbare Abänderungen von Grün zieren die Kronen der Bäume und bedecken die Wiesen. Die Farben der meisten Blumenkronen sind schön und wetteifern mit den Regenbogenfarben an Glanz und Reinheit. Aber außer diesen beherbergen die Pflanzen in ihrem Inneren gefärbte Stoffe, welche die Kunst aus ihnen auszieht, um sie auf Zeugen von Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen zu befestigen. In der Kenntnils dieser Farbstoffe und die Kenntnils der Methoden, sie auszuziehen und zu befestigen, besteht die Färbekunst, die sich im Ganzen mit lauter chemischen Erscheinungen beschäftigt, die indessen mitunter von sehr verwickelter Beschaffenheit sind.

Es lassen sich keine allgemeine chemische Charaktere, die auf alle vegetabilische Farbstoffe passen, angeben. Die einzigen, unter die sie sich bringen lassen, sind: 1) dass sie gefärbt sind, und 2) dass diese Farben von Chlor, und gewöhnlich ziemlich bald vom Sonnenlichte oder von einer hohen Temperatur, die jedoch zu ihrer Verkohlung oder Verbrennung nicht hinreichend wäre, unwiederbringlich zerstört werden. Auch schweflichte Säure bleicht die meisten Pflanzenfarben; diels beruht aber auf der Entstehung einer ungefärbten Verbindung zwischen dem Farbstoff und der Säure, die sich wieder zersetzen läßt, so daß der Farbstoff frei wird. Die Pflanzenfarben nach allgemeinen, chemischen Eigenschaften, z. B. in extraktartige, harzartige u. s. w., einzutheilen, giebt keinen recht anwendbaren Grund der Classification; denn viele Farbstoffe verhalten sich so eigenthümlich, daß sie nicht mit anderen zusammenstellbar sind. Ich werde daber hier die gleichgefärbten zusammen anführen.

#### a) Rothe Pflanzenfarben.

Krapp, Färberröthe, ist die Wurzel von Rubia tinctorum, die in Klein-Asien und an mehreren Orten in Europa cultivirt wird. Der levantische ist der beste. Man

Man trennt davon die kleinen Wurzelfasern und die Wurzelschaale, die den Namen Mullkrapp oder Krappkleie bekommen, so wie auch das Mark, das Korkkrapp genannt wird, und sucht das Holz der Wurzel allein zu bekommen, das, zerstolsen und in Tonnen gepackt, unter dem Namen echter Krapp in den Handel kommt. In der Levante wird er Lizzari oder Ålizzari genannt. Der Krapp enthält einen rothen Farbstoff, der in der Färberei häufig benutzt wird, und dessen chemische Natur von Kuhlmann ausgemittelt worden ist. Man übergießt echten Krapp mit kaltem Wasser und läßt ihn damit maceriren. Dieses Wasser löst Gummi, Zucker, gelbes Extrakt und freie Aepfelsäure auf. Die Auflösung wird abgegossen und der Rückstand mit kaltem Wasser abgespühlt, worauf man ihn mit Wasser kocht, welches, zumal bei Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, den größten Theil des rothen Farbstoffs auflöst. Die tief dunkelrothe Flüssigkeit wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure vermischt, welche (analog der Fällung des Gerbstoffs durch Säuren) den Farbstoff mit rothgelber Farbe niederschlägt, den man auf's Filtrum nimmt und mit verdünnter Schwefelsäure Man preßt ihn dann zwischen Löschpapier auswäscht. aus und löst ihn in Alkohol von 0,83 auf, wobei eine geringe Menge fremder Substanz ungelöst bleibt. Die filtrirte rothe Flüssigkeit ist sauer und wird mit kleinen Quantitäten von kohlensaurem Kali vermischt, bis daß die Saure genau gesättigt ist; man gielst dann die Flüssigkeit vom gebildeten schwefelsauren 'Kali ab und läßt sie abdampfen. Es bleibt eine rothe, verworren krystallisirte Masse zurück, die das Krapproth ist.

Robiquet und Colin stellen es auf folgende Art dar: 1 Th. gemahlener Krapp wird mit 3 bis 4 Th. kalten Wassers angerührt; nach 8 bis 10 Minuten wird die Flüssigkeit ausgepreist und sogleich filtrirt. Nach einer Weile gelatinirt sie. Die Masse wird dann auf ein Filtrum gelegt, um die Flüssigkeit von dem Gelatinirten ablaufen zu lassen. Noch ehe letzteres ganz trocken geworden ist, wird es mit wasserfreiem Alkohol behandelt,

III.

so lange, als dieser sich noch roth färbt. Der Alkohol wird bis auf ¿ abdestillirt. Die zurückbleibende trübe Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelsäure versetzt, bis sie klar wird, worauf man den Farbstoff mit Wasser ausfällt und so lange auswäscht, als noch das durchlaufende gelbliche Wasser mit einem Barytsalz auf Schwefelsäure reagirt, worauf man ihn trocknet; er hat dann das Ansehen von spanischem Schnupftaback. Einer anhaltend gelinde erhöhten Temperatur ausgesetzt, sublimirt er sich, indem er ein gelbliches Gas bildet, das wie erhitztes Fett riecht und sich in kleinen rothen, dem natürlichen chromsauren Bleioxyd ähnlichen Krystallen condensirt. Diese Krystalle haben weder Geschmack noch Geruch, sublimiren sich leicht, sind in kaltem Wasser unauflöslich, färben aber kochendheißes rosenroth. Alkohol löst sie mit rother, und Aether mit rothgelber Farbe auf. Auch Leinölnimmt etwas davon auf. Robiguet und Colin nennen diese Substanz Alizarin. Man könnte dabei fragen, ob nicht diese Krystalle schwefelsaures Krapproth enthalten.

In dem Zustande, wie das Krapproth nach Kuhlmann's Vorschrift erhalten wird, kann es Alkali enthalten; dasselbe ist in kaltem Wasser auflöslich, welche Auflösung sich aber, besonders beim Abdampfen, leicht durch den Zutritt der Luft verändert, indem sich der Farbstoff als Absatz niederschlägt. Diese Empfindlichkeit gegen die Einwirkung der Luft ist so groß, daß die Farbe der Krappwurzel nach und nach in der gemahlenen Wurzel zerstört wird, wenn man sie nicht in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. In Alkohol ist er leicht auflöslich und erhält sich in dieser Auflösung ziemlich gut, die sich indessen nach längerer Zeit ebenfalls trübt und einen flokkigen braunen Absatz bildet. Die Auflösung in Wasser wird von Säuren mit rothgelber Farbe gefällt; die in Alkohol wird dadurch nur gelb, ohne gefällt zu werden. Die Alkalien verbinden sich mit dem Krapproth, ohne seine Farbe zu ändern. Mit Baryterde bildet es eine rothbraune, und mit Strontianerde eine carmoisinrothe Ver-

# Krapp.

bindung, die sich selbst aus Chlorbaryum und Chlorstrontium niederschlagen. Von Kalkwasser und von Chlorcalcium dagegen wird es ohne Trübung aufgelöst. Mit den Hydraten der eigentlichen Erden vereinigt es sich zu heller oder dunkler rothen Verbindungen, und auch von den Hydraten aller Metalloxyde wird es aufgenommen; so z. B. wird Zinnchlorür mit einer röthlich braungelben Farbe, Bleiessig dunkel rothbraun, salpetersaures Quecksilber schön amethystroth, salpetersaures Silberoxyd schmutzig rothbraun und essigsaures Eisen dunkelbraun gefällt. Von freiem Alkali werden die dunklen Verbindungen heller.

Die Ursache, warum durch kaltes Wasser nicht aller Farbstoff ans der Wurzel ausgezogen wird, ist die darin enthaltene freie Säure, mit welcher der Farbstoff äpfelsaures Krapproth bildet, das in kochendheißem Wasser und in Alkohol auflöslich ist. Alkali vermehrt seine Auflöslichkeit durch Sättigung der Aepfelsäure. Wird Krapp mit Alkohol ausgezogen, so löst dieses ein Gemenge von Krapproth mit einem in der Wurzel befindlichen Harze auf, das nach Vermischung des Alkohols mit Wasser und Abdestilliren erhalten wird. Es ist in Aether auflöslich und wurde ehemals harziges Krapproth genannt. Was nachher mit kochendem Wasser ausgezogen wird, bildet nach dem Abdampfen ein dickes dunkelrothes Extrakt, das nicht krystallisirt und nach dem Eintrocknen wieder feucht wird.

Das Krapproth hat zu mehreren thierischen Stoffen große Verwandtschaft. Es löst sich in dem, mehr oder weniger mit Wasser verdünnten Eiweiß auf, und läßst man dann das Eiweiß durch Erhitzung gerinnen, so verbindet sich der Farbstoff damit und die Flüssigkeit behält nur eine gelbe Farbe. Das krapphaltige Eiweiß wird von Chlorcalcium gefällt, was mit einem eben so wäßrigen und ungefärbten nicht geschieht. Wird ein gefärbtes Eiweiß zuerst mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium vermischt, so wird phosphorsaure Kalkerde mit dem ganzen Farbstoff-Gehalt und mit etwas Eiweiß niedergeschlagen. Urin zieht das Krapproth aus

5

der Wurzel, selbst in seinem noch frischen und sauren Zustand, aus. Milch färbt sich dadurch gelb und setzt auf der Wurzel rothen, coagulirten Käse ab. Die Leimauflösung fällt das Krapproth nicht. Werden Thiere längere Zeit mit einer Nahrung gefüttert, die man mit Krapp vermischt hat, so färben sich ihre Knochen durch ihre ganze Masse dunkelroth, der Urin rothgelb und bei Zusatz von Ammoniak einen rothen Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde bildend, und bei Kühen wird zugleich die Milch roth. Diels beruht auf zwei Umständen, nämlich 1) auf der leichten Auflöslichkeit der Krappfarbe in den eiweilshaltigen Flüssigkeiten des Körpers, und 2) auf ihrer noch größeren Verwandtschaft zur phosphorsauren Kalkerde, die bei der Reproduction der Knochen roth gefärbt abgesetzt wird. Nachdem ein Thier eine Zeit lang Krapp zu fressen aufgehört hat, verschwindet auch die Farbe der Knochen wieder.

Der Krapp giebt eine der beständigsten Farben, und wird in der Färberei zum türkischen Roth und zu mehreren Nüancen von Braun, so wie zur Bereitung des Krapplacks angewendet. Letzterer wird auf folgende Art bereitet: Man bringt 100 Th. Krapp, der zuvor in kaltem Wasser maccrirt worden ist, in einen leinenen Sack und knetet ihn darin so lange in warmem Wasser, als dieses noch etwas auflöst. Dabei bleiben 60 Th. von der Wurzel ungelöst. Die rothe Flüssigkeit wird in einem zinnernen Kessel aufgekocht, dann mit einer Auflösung von 50 Th. eisenfreiem Alaun vermischt und erkalten gelassen, wobei sich ein dunkelrother Krapplack absetzt. Wird dann zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Kali gesetzt, so schlägt sich ein hellerer Lack nieder, der bei jeder von Neuem zugesetzten Portion von Alkali immer hellerroth wird, so dafs man auf diese Art Niederschläge von mehreren Nüancen bekommt, wenn man in den verschiedenen Perioden des Niederschlagens das Gefällte abfiltrirt. Diese Niederschläge bestehen aus, mit Krapproth verschieden gesättigter Thonerde.

Safflor (die Blumenblätter von Carthamus tincto-

rius) enthält eine der schönsten rothen Farben. Der Safflor wird im südlichen Europa und im nördlichen Afrika cultivirt und meist aus Aegypten zu uns gebracht. Man giebt an, dass die Blumen zuerst zerstoßen und ausgepresst, darauf mit Salzwasser übergehen, und nachher im Schatten getrocknet werden. - Der Safflor enthält ein gelbes Extrakt, das, in Vermischung mit der Farbe, ihren Glanz verdirbt, das aber in Wasser auflöslich ist, und daher zuerst durch Auslaugen mit kaltem Wasser weggenommen werden muß. Ich werde bei den gelben Farben darauf zurückkommen. Nach Döbereiner kann man durch einen geringen Zusatz von Essig zu diesem Wasser das Ausziehen der rothen Farbe verhindern, und derselbe ist durchaus nothwendig, wenn man zum Auslaugen Brunnenwasser nimmt, welches kohlensaure Kalkerde aufgelöst enthält, wodurch der rothe Farbstoff in bemerklicher Menge aufgelöst wird. Nachdem man auf diese Weise das gelbe Extrakt entfernt hat, zieht man den Rückstand mit Wasser aus, worin man etwas reines kohlensaures Natron aufgelöst hat. Der Farbstoff wird davon zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, die von Säuren mit rother Farbe gefällt wird. Dieser Niederschlag ist besonders schön, wenn man dazu Weinsäure, Citronensäure oder Essigsäure anwendet; mit farbloser, krystallisirter Citronensäure fällt er am schönsten aus. Dufour, welcher zuerst diese Verhältnisse ausmittelte, gab die Vorschrift, man solle, bei Niederschlagung der Farbe aus der alkalischen Auflösung durch Citronensaft, reine und gut ausgewaschene Baumwolle in die Flüssigkeit legen, wobei sich die Farbe auf die Baumwolle niederschlägt, die sich nachher sehr leicht auswaschen läßt; denn mit alkalischem Wasser behandelt, läßt sie den Farbstoff wieder leicht fahren. Aber die bezweckte Trennung von fremden Stoffen, die durch die Säure gefällt werden, wird auf diese Weise nicht erreicht, denn es befestigt sich der ganze Niederschlag auf die Baumwolle, und man hat also hierdurch nur einen unnöthigen Umweg gemacht.

Der durch Citronensäure ausgefällte, reine Farbstoff

ist nach dem Trocknen dunkelroth und pulverförmig. Der Safflor giebt 5 Procent davon. Bei der Destillation giebt er + Kohle, fast kein Gas, und das Uebrige besteht aus saurem Wasser und brenzlichem Oel. Ob er von der zum Niederschlagen angewandten Säure chemisch verbunden enthalte, ist nicht bestimmt untersucht. Er röthet feuchtes Lackmuspapier, was Döbereiner den dem Farbstoff eigenthümlichen sauren Charakteren zuschreibt, weshalb er ihn auch Carthaminsäure nennt. Er ist in Wasser und in, mit Wasser vermischten, Säuren unauflöslich. In Alkohol löst er sich mit schwach rosenrother Farbe und nur in geringer Menge auf; beim Erhitzen wird diese Auflösung pomeranzengelb; Aether löst ihn noch weniger auf und nimmt davon eine nicht so schön rothe Farbe an; in fetten und flüchtigen Oelen ist er unauflöslich. Von den Alkalien, auch von den kohlensauren, wird er mit gelblicher Farbe aufgelöst, und Natron, welches damit genau gesättigt ist, soll, nach Döbereiner, in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschießen, die durch Säuren augenblicklich roth werden. Ein Ueberschufs von kaustischem Alkali zerstört die Farbe allmählich. Die Farbe des Safflors wird auch vom Sonnenlicht zerstört und äußerst leicht gebleicht. Auf Papier oder Porzellan gestrichen und getrocknet, nimmt sie allmählich einen gelben Metallglanz an und wird zuletzt auf der Oberfläche grünlich. Mit geschlämmtem Talkpulver und Wasser zu einem rosenrothen Gemische gerieben und auf Porzellannäpfchen gebracht und eingetrocknet, bildet er die gewöhnliche Schminke oder das Schminkroth.

Alkanna ist die Wurzel von Anchusa tinctoria. Besonders in der Rinde der Wurzel ist ein, in Wasser unauflöslicher rother Farbstoff enthalten, der, nach John, am besten rein erhalten werden soll, wenn man jene Rinde fein pulvert und den Farbstoff mit Aether auszieht, der nach dem Abdestilliren den reinen Farbstoff als eine dunkelrothe Masse von harzartigem Bruch zurückläßt, und ungefähr eben so schwer oder wenig schwerer als Wasser ist. Er läßt sich auch, und vielleicht auf eine wohl-

feilere Art, erhalten, wenn man die Wurzel zuerst mit reinem Wasser, und hierauf mit Wasser, worin man etwas kohlensaures Kali oder Natron aufgelöst hat, auszieht, wodurch eine dunkle, in's Rothblaue ziehende Auflösung erhalten wird, aus der sich der Farbstoff durch eine Säure niederschlagen läßt. In der Luft verändert er sich nicht. Bei der Destillation giebt er kein Ammoniak. In Wasser löst er sich nicht auf, aber leicht in Alkohol und Aether, so wie in fetten und Hüchtigen Oelen. Diese Auflösungen haben eine schöne rothe Farbe. Die in Alkohol wird, wenn sie nicht völlig gesättigt ist, von Wasser nicht gefällt. Das Alkannaroth löst sich in Schwefelsäure mit amethystrother Farbe auf und wird daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure wirkt wenig darauf, wenn sie nicht concentrirt und warm ist, wo es sich zersetzt und Oxalsäure, nebst einer geringen Menge bitteren Stoffes, bildet. Chlorwasserstoffsäure greift dasselbe nicht an. Die Alkalien, im Ueberschufs angewendet, lösen es mit blauer Farbe auf. Genau mit dem Farbstoff neutralisirt. bilden sie damit schwerlösliche Verbindungen. Die alkalischen Erden geben damit blaue Verbindungen, die in Wasser und in Alkohol weniger leicht auflöslich sind, als die Verbindungen mit Alkali. Säuren stellen die rothe Farbe wieder her, indem sie die Base sättigen. In Wasser aufgelöstes Zinnchlorür, mit einer Auflösung von Alcannaroth in Alkohol vermischt, giebt einen carmoisinrothen, basisch essigsaures Bleioxyd einen schön blauen, Eisensalze einen dunkelvioletten, und Quecksilberchlorid einen Heischfarbenen Niederschlag. Die Niederschläge, die entstehen, wenn eine mit Farbstoff gesättigte alkalische Auflösung mit Erd- oder Metallsalzen vermischt wird, sind nicht untersucht. Alaun wird nicht von der Tinktur zersetzt, und im Allgemeinen keine andern, als die erwähnten Metallsalze. Wird die Tinktur mit Wasser vermischt und gekocht, so geht ihre rothe Farbe in Blaugrün über, und nach dem Abdampfen hinterläßt sie eine schwarze Masse, die in Wasser und auch etwas in Spiritus auflöslich ist. Letztere Auflösung ist lillafarben, wird von Chlor ١ roth, von Säuren grün, von Alkali blau und von Wasser blaugrün. Von Terpenthinöl wird sie mit blauer Farbe, von Alkali nur schwer und mit schmutziger Farbe aufgelöst. Auch die Auflösung des Alkannæroths in Aether erleidet beim Kochen mit Wasser eine ähnliche Veränderung, aber der feste Farbstoff selbst erfordert, um auf diese Art verändert zu werden, stundenlanges Kochen. Die Alkanna wird in der Pharmacie zur Färbung der sogenannten Mundpomade, und im Allgemeinen zum Rothfärben von Fett und Oelen gebraucht.

Sandelholz (Pterocarpus santalinus) enthält einen in Wasser unauflöslichen rothen Farbstoff, der sich mit Alkohol ausziehen läßt, nach dessen Abdampfung er in Gestalt eines rothen, bei +100° schmelzenden Harzes zurückbleibt. Man kann ihn auch durch Behandlung des Sandelholzes mit verdünntem kaustischen Ammoniak erhalten, welches den Farbstoff auszieht, den man alsdann durch Chlorwasserstoffsäure ausfällt. Die dabei übrigbleibende Flüssigkeit behält eine gelbe Farbe und sieht bei auffallendem Lichte blau aus. Dieser Farbstoff wird sowohl durch concentrirte Schwefelsäure als Salpetersäure leicht zerstört. Von Essigsäure wird er leicht aufgelöst und daraus durch Wasser nur dann niedergeschlagen, wenn die Säure damit völlig gesättigt war. Seine Auflösung in Alkohol fällt das Zinnchlorür schön purpurfarben, und Bleisalze schön violett. Diese Niederschläge sind in kochendem Alkohol etwas auflöslich. Schwefelsaures Eisen wird davon dunkel violett, Quecksilberchlorid scharlachroth und salpetersaures Silberoxyd rothbraun gefällt. Aus allen diesen zieht kochender Alkohol einen Theil des Farbstoffs aus. Die Auflösung von Sandelroth in Alkohol ist in gesättigtem Zustand dunkelroth oder braun, und wird durch starke Verdünnung gelb. Aether löst den Farbstoff leichter auf, als Alkohol, und färbt sich damit zuerst gelb, dann roth und zuletzt braun. Wasser schlägt den Farbstoff aus der Auflösung in Alkohol fast gänzlich nieder, verändert aber nicht die Auflösung in Aether. Lavendelöl nimmt 0,04, Rosmarinöl etwas weniger Sandelroth auf, und Terpenthinöl löst in der Kälte nichts, aber in der Wärme 0,013 auf. Fette Oele färben sich nur schwach dadurch. Es ist eine unrichtige Angabe, daß eine Auflösung von Gerbstoff das Sandelroth in Wasser auflöslich mache. Die Auflösung des Sandelroths in Essigsäure schlägt die Leimauflösung mit rothgelber Farbe nieder, und Alkohol entzieht dem Niederschlag die Farbe nicht; auf der Haut macht sie rothe Flecken, die weder Alkohol noch Aether wegzunehmen vermögen.

Das Sandelholz wird in der Pharmacie angewendet, um spirituösen Auflösungen eine rothe Farbe zu ertheilen.

Fernambuk und Brasilienholz. Ersteres kommt von Caesalpinia echinata, und letzteres von Caesalpina Sapan (auch von C. crista und vesicaria). Es ist das Holz von großen Bäumen, das besonders zunächst dem Marke reich an Farbstoff ist. Sie enthalten einen sehr empfindlichen und leicht veränderlichen rothen Farbstoff, der von Säuren gelb, von Alkali violett und durch das Sonnenlicht sehr leicht gebleicht wird. Nach Chevreul erhält man daraus den Farlstoff durch folgende Operationen rein: Das geraspelte Holz wird mit Wasser ausgezogen; die Auflösung, welche freie Essigsäure enthält, wird, zur Verjagung dieser Säure, zur Trockne abgedampft. Hierauf löst man die Masse in Wasser auf, schüttelt sie mit Bleioxyd, um eine Portion freier, nicht flüchtiger Säure wegzunehmen, trocknet wieder ein, löst in Alkohol auf, filtrirt und dampft ab, vermischt sie mit Wasser und setzt dann Leimauflösung zu, so lange, als noch Gerbstoff niedergeschlagen wird, filtrirt, trocknet ein, löst die Masse in Alkohol, um den überschüssig zugesetzten Leim wegzuschaffen, filtrirt und trocknet wiederum ein. Dieser Farbstoff ist in Wasser und in Alkohol auflöslich, und bekommt seine schöne rothe Farbe nicht eher, als bis alle damit verbundene freie Säure gesättigt ist. Von Säuren wird er wieder gelb. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure geben ein schmutziges Gelb. Fluorwasserstoffsäure färbt ihn zuerst gelb und dann grüngrau, aber Phosphorsäure und Citronensäure geben ein sehr

schönes Gelb, das sich gut erhält, und das, nach v. Bonsdorff, der dieses Verhalten zuerst näher beobachtete, sich zum Färben auf Wolle und Seide gut eignet. Schweflichte Säure, unterschweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Borsäure bleichen und zerstören die Farbe. Alkalien, in geringem Ueberschußs zugesetzt, ändern sie in Violett oder Blau um, und hierdurch ist die Fernambuk-Infusion ein sehr empfindliches Reagens auf Alkali.

Eine kalt gemachte Infusion von Fernambuk enthält, außer dem Farbstoff, Essigsäure, Gerbstoff, etwas Hüchtiges Oel, essigsaures Kali und essigsaure Kalkerde. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe und hinterläßt nach dem Abdampfen ein rothes Extrakt, das bei der Destillation unter den Producten Ammoniak giebt. Wird zu der Infusion Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird ihre Farbe blässer, indem sich braune Flocken niederschlagen. Von noch mehr Säure wird sie roth und giebt einen rothen Niederschlag. Von Alkali wird sie violett; kohlensaure Kalkerde wird davon violett gefärbt und ertheilt der Infusion eine röthlich violette Farbe. Werden in der Infusion neutrale Salze von Alkali oder einer alkalischen Erde aufgelöst, so wird sie rosenroth, und diels ist besonders ausgezeichnet mit essigsauren Salzen der Fall; das Hydrat von Thonerde färbt sich darin carmoisinroth, das von Zinnoxydul violett, von Zinnoxyd rosenroth, und von Eisenoxyd purpurfarben. Bleiessig giebt damit einen dunkelrothen Niederschlag.

Wird Brasilienholz mit Wasser gekocht, so entsteht eine rothe Auflösung, und das Unaufgelöste wird schwarz. Ob diese dunklere Farbe die Folge einer Veränderung ist, ähnlich der, wobei die Extrakte dunkler werden und ihren Absatz bilden, weiß man nicht, aber Alkohol und Alkalien ziehen nun aus dem unaufgelösten Holze einen dunkelrothen Farbstoff aus. Das Decoct ist roth. Beim Zumischen einer Säure entsteht ein rother Niederschlag, und die filtrirte Flüssigkeit ist nur gelb. Kaustisches Ammoniak ertheilt ihr eine Purpurfarbe und bewirkt einen purpurfarbenen Niederschlag. Von kohlensaurem Kali oder Natron wird die Flüssigkeit carmoisinroth und setzt auch einen so gefärbten Niederschlag ab. Alaun bewirkt darin einen starken Niederschlag, der ebenfalls carmoisinroth ist, und dabei wird die Flüssigkeit farblos. Bleizucker giebt einen dunkelrothen, und Eisenvitriol einen violetten Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und Quecksilberchlorid geben einen geringen, braunen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit schön gelb wird-- Fernambuk- und Brasilienholz werden sehr viel in der Färberei anf Baumwolle und Leinen, so wie auch zur Bereitung von rother Dinte (Th. IV.) angewendet.

Campechenholz (Blauholz) kommt von Haematoxylon campechianum, einem in Amerika einheimischen Baume. Es hat mit den beiden vorhergehenden große Analogie, ist aber hinsichtlich seiner chemischen Mischung weit besser bekannt, und zwar durch eine ausführliche Untersuchung von Chevreul. Das Campechenholz enthält, außer dem Farbstoff, eine harz- oder ölartige, in Alkohol auflösliche Substanz, Essigsäure, auflösliche pflanzensaure Salze mit Kali und Kalkerde zur Basis, Chlorkalium, schwefelsaure und oxalsaure Kalkerde, etwas Thonerde, nebst Eisen- und Manganoxyd. Die Hauptmasse macht das Holz aus. Um den reinen Farbstoff zu erhalten, verfährt man, nach Chevreul's Vorschrift, auf folgende Art: Man zieht das geraspelte Holz mit Wasser von +50 bis 55° aus, dampft die Auflösung ab und behandelt den bei gelinder Wärme eingetrockneten Rückstand mit Alkohol von 0,843. Dieser nimmt den Farbstoff, mit Hinterlassung von braunem Absatz, auf, der jedoch Farbstoff in chemischer Verbindung enthält. Die Auflösung wird filtrirt, zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt und dann mit einer kleinen Menge Wassers vermischt, wobei sich schon kleine Krystalle zu bilden anfangen. Man läßt sie dann 24 Stunden lang zum freiwilligen Verdampfen stehen. Die Mutterlauge wird von den gebildeten Krystallen abgegossen, und diese mit etwas Alkohol abgewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man durch freiwilliges Abdampfen noch mehr Krystalle: zuletzt bleibt eine

dicke, nicht mehr krystallisirende Flüssigkeit übrig. Wird diese eingetrocknet, mit kaltem Wasser macerirt, und dieses wieder verdampft, so bekommt man noch Krystalle daraus, die mit etwas Alkohol gewaschen werden. Diese Krystalle haben viel Glanz und eine zwischen Rosenroth und Gelb stehende Farbe. Unter dem Microscop zeigen sie sich als Schuppen und kleine Kügelchen. Sie machen den eigentlichen Farbstoff aus, den Chevreul Haematin nennt. Auf ein Glas gerieben, ist es bei durchfallendem Licht rothgelb, und bei auffallendem weiß, Ein Tropfen Alkohol auf dieses Pulver fallen gelassen, färbt es im zurückgeworfenen Licht gelb, und beim durchfallenden carminroth. Zuerst zeigt es keinen Geschmack, nach einer Weile aber schmeckt es gelinde zusammenziehend, scharf und bitter. Das Haematin giebt unter den Destillationsproducten Ammoniak, und enthält also Stick-Es hinterläfst 54 Proc. halbgeschmolzener Kohle, stoff. die nach dem Einäschern kein ganzes Procent vom Gewicht des Farbstoffs Rückstand giebt, der aus Kalkerde und Eisenoxyd besteht. Zur Auflösung bedarf das Haematin 1000 Th. Wassers; in Masse ist die Auflösung rothgelb, in dünnen Schichten gelb; sie schiefst beim Abdampfen nicht an, wird sie aber stark concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer verworren krystallinischen Masse. Das Haematin löst sich in Alkohol und in Aether mit röthlichgelber Farbe auf. Es verbindet sich mit den Säuren, die es in einer gewissen Proportion gelb, und in noch größerer roth färben. Schweflichte Säure und Kohlensäure färben die Auflösung des Haematins blaßgelb. Borsäure färbt es blafsroth, und Phosphorsäure, so wie phosphorichte Säure, blaß rothgelb. Arsenichte Säure wirkt nicht darauf. Schwefelwasserstoff färbt es gelb, und damit in einer verkorkten Flasche einige Tage lang zusammen gelassen, verschwindet die Farbe gänzlich; sie kommt aber wieder zum Vorschein, wenn der Schwefelwasserstoff durch etwas Bleioxyd weggenommen wird. Die Salzbasen färben das Haematin violett, purpurfarben und blau. Die Alkalien bilden, mit Haematin völlig gesät-

tigt, auflösliche Verbindungen damit. Die alkalischen Erden schlagen sich damit nieder und nehmen, wenn das Salz mit Haematin gesättigt ist, eine Purpurfarbe, und wenn es basisch ist, eine blaue Farbe an. Diese Niederschläge sind beständig, aber ein Ueberschuß von Alkali oder vom Hydrat der Erde zerstört sie, wie weiter unten gezeigt wird. Die Hydrate der eigentlichen Erden schlagen das Haematin aus seiner Auflösung nieder und werden blau. Mit dem Hydrat von Antimonoxyd, Zinkoxyd, Wismuthoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd bildet das Haematin purpurfarbene und blaue Verbindungen. Die mit Kupferoxyd und Thonerde bilden zusammen Blau, das sich auf wollene Zeuge befestigen läßt und eine Farbe giebt, die nur dadurch von Indigo auf Wolle zu unterscheiden ist, daß sie durch concentrirte Mineralsäuren gelb wird, was mit Indigo nicht der Fall ist; im Uebrigen aber erhält sie sich vortrefflich. Die Verbindung des Zinnoxyduls mit Haematin ist blau, die mit Zinnoxyd roth, wodurch sich die mehr basische Natur des ersteren, und die mehr. mit Säuren analoge Natur des letzteren ausweist. Das Haematin schlägt aus Zinnchlorür und aus essigsaurem Bleioxyd Verbindungen nieder, die eine gewisse Menge unzersetztes Salz enthalten, das sich durch mehrmal wiederholtes Kochen mit Wasser ausziehen läßt, wobei auch etwas Haematin mitfolgt. Im Uebrigen wird das Haematin von neutralen Salzen, von Alkalien oder alkalischen Erden nicht verändert, ausgenommen die essigsauren, welche dasselbe röthen, und Gyps, welcher sich dadurch violett färbt. Alaun wird davon roth und setzt eine purpurfarbene Verbindung mit der Erde ab. Eine concentrirte Auflösung von Haematin fällt die Leimauflösung mit rother Farbe. - Die Zusammensetzung des Haematins ist von geringem Bestand. Salpetersäure ändert dasselbe schnell in eine gelbe, bittere Masse um, und kaustisches Alkali, womit man es im Ueberschufs vermischt, zerstört dasselbe sehr schnell. Im luftleeren Raum oder in angefüllten Gefäßen wirken sie nicht auf einander, aber beim Zutritt der Luft tritt eine

Sauerstoff-Absorbtion ein, und hat die Flüssigkeit nur eine etwas große Oberfläche, so ist das Haematin innerhalb weniger Stunden gänzlich zerstört, wobei die blaue Flüssigkeit zuerst blauroth und zuletzt braun wird. Das Alkali findet man nachher mit Kohlensäure verbunden. die jedoch, nach Chevreul's Versuchen, nicht mehr als 1 von dem aufgesogenen Sauerstoff enthält; das Uebrige ist ein aus den Bestandtheilen des Haematins gebildeter Stoff. - Chevreul fand, dass das Campechenholz eine in Wasser schwerlösliche, kastanienbraune Substanz enthält, die sich mit dem Haematin verbindet und seine Krystallisation verhindert, die aber bei Behandlung des Extrakts mit Alkohol einem großen Theile nach ungelöst bleibt. Diese braune Substanz hat alle Charaktere vom Gerbstoff-Absatz, und ihre Auflösung in Wasser fällt stark die Leimauflösung. Chevreul's Versuche entscheiden nicht, ob diese Substanz durch Einfluß der Luft auf die Haematinauflösung gebildet werde, oder ob sie ein besonderer, zuvor schon gänzlich im Holze gebildeter Stoff sei. Es wäre jedoch möglich, daß sie nichts Anderes, als der Absatz des Farbstoffs wäre, der sich zum Theil beim Abdampfen der Campechen-Infusion in der Luft gebildet hätte, zumal da die Erfahrung der Färber zeigt, daß, wenn das Extrakt zum Färben angewendet wird, dieses weit weniger Farbe giebt, als die Quantität Infusion, woraus es bereitet wurde. Dieser Absatz enthält wirklich. so wie es bei allen Absatzmaterien der Fall ist, eine Portion Haematin, die sich nicht davon trennen läßt. Chevreul glaubt ferner einen Theil Haematin mit der Holzfaser verbunden und darin auf gleiche Art befestigt, wie man die Farbe in der Färbekunst auf das Zeug befestigt, wodurch das Holz seine Farbe habe.

Das Campechenholz wird meist nur von den Färbern angewendet; nur selten wird es in der Heilkunde als ein zusammenziehendes und stärkendes Mittel gebraucht; auch benutzt man es zur Dinte.

Orseille wird eine aus mehreren Flechtenarten, vorzüglich aus Lichen Rocella, Parellus, tartareus, deustus u. a., präparirte Farbe genannt. In sehr vielen Flechtenarten sind Farbstoffe enthalten, die von Säuren roth, von Alkalien purpurfarben werden und mit mehreren Reagentien verschiedene Modificationen von Braun, Roth, Blau, Rothgelb und Gelb annehmen. Die eigentliche Orseille wird aus Lichen Rocella auf den canarischen Inseln bereitet. Die Flechte wird getrocknet, zu Pulver gemahlen, und mit Urin zu einem Brei vermischt, der stehen und faulen gelassen wird, wobei das sich entwikkelnde Ammoniak den Farbstoff auflöst. Bisweilen setzt man Kalk zu. In Frankreich macht man eine ähnliche Präparation aus Lichen Parellus mit Urin und Kalk; in England bereitet man aus Lichen tartareus, indem man es in schwaches kaustisches Ammoniak steckt, das durch Destillation von gefaultem Urin mit Kalk gewonnen wird, eine ähnliche Farbe, von den Engländern, nach ihrem Erfinder Cutberth Gordon, Cudbear genannt. In Deutschland, besonders in Eisenach, wird unter dem Namen Persio eine ähnliche Farbe bereitet, die aus Lichen tartareus mit Kalk und Urin bestehen soll, die aber, nach Hermbstädt, auch oft nur ein Gemenge von gemahlenem Brasilienholz mit gefaultem Urin ist. Diese Farbstoffe werden gewöhnlich noch feucht in Tonnen gepackt, worin sie nach und nach austrocknen und in diesem Zustand eine erdige, dunkelviolette Masse bilden, die sich leicht zu Pulver krümelt. Nach mehrjähriger Aufbewahrung wird die Farbe gänzlich zerstört, obgleich man glaubt, daß die jahralte besser sei, als die frische.

Das Flechtenroth hat mit den vorhergehenden Farbstoffen in sofern ziemlich viel Aehnlichkeit, als es in seinem natürlichen Zustand in Wasser unauflöslich ist und erst nach der Behandlung mit Alkali auflöslich wird. Aus der Orseille zieht man es durch Wasser und Alkohol, am vollständigsten aber durch kaustisches Ammoniak aus. Die Auflösung in Wasser hat eine violette Carmoisinfarbe, die in verschlossenen Gefälsen nach einigen Tagen verschwindet, aber beim Zutritt der Luft wieder kommt. Die Auflösung in Alkohol ist violett, und behält ihre Farbe auch im luftleeren Raum. Wird zur Auflösung in Wasser eine freie Säure gemischt, so wird sie roth, aber bei Zusatz von Alkali wird sie unbedeutend mehr, als vorher, in's Blaue ziehend. Von Zinnchlorür wird sie mit rother Farbe gefällt. Durch Schwefelwasserstoff verschwindet die Farbe, kommt aber, wenn es durch Kochen ausgetrieben wird, wieder.

Die Flechtenfarben werden in der Färberei sehr viel gebraucht; da sie aber gewöhnlich leicht veränderlich sind, so werden sie meist nur in Verbindung mit anderen Farben angewendet.

Chica ist ein rother Farbstoff, womit mehrere indianische Stämme in Amerika die Haut roth färben. Es wird von Bignonia Chica erhalten, indem die Blätter davon mit Wasser gekocht werden; das abgegossene Decoct setzt beim Erkalten einen rothen Stoff ab, der abgeschieden und in Kuchen getrocknet wird. Dieser Farbstoff ist nicht schmelzbar und riecht beim Verbrennen nicht wie thierische Stoffe. Er ist in kaltem Wasser auflöslich. In Alkohol und Aether ist er leichtlöslich, und wird daraus beim Abdampfen wieder unverändert erhalten. Er wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Säuren unverändert gefällt. Ein Ueberschuß von Alkali verändert sehr schnell seine Zusammensetzung. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure und bitteren Stoff. Chlor bleicht denselben. Er ist in Fett und fetten Oelen auflöslich. Die Wilden vermischen ihn mit dem Fett von einem Kaiman, Crocodilus acutus, und schmieren damit die Haut ein.

Rothe Farbe der Blumen. Viele Blumenkronen haben eine sehr tiefe und gesättigt rothe Farbe. Diese hängt oft von so äußerst kleinen Mengen von Farbstoff ab, daß sie, wenn man ihn auszuziehen versucht, fast gänzlich verschwindet. Gewöhnlich hat er in der Epidermis der Kronenblätter seinen Sitz, und der durch Auspressen aus dem Blatte erhaltene Saft ist farblos. Die dunkelrothen Farbstoffe der Blumenkronen sind bisher noch noch sehr wenig untersucht worden; sie haben in sofern mit Haematin sehr viele Aehnlichkeit, als sie durch Alkalien blau und durch Säuren gelb oder hellroth werden. Die hochrothen Blätter von Papaver rhoeas werden von Kali grün, sollen aber von kohlensaurem Natron oder von Ammoniak nicht verändert werden. Eine mit kohlensaurem Natron oder mit Kalkwasser gemachte Infusion dieser Blätter ist roth, und wird von zugesetztem Kali grün. Eine Infusion mit Chlorwasserstoffsäure ist hellroth und wird auf Zusatz von Kalkerdehydrat dunkelroth, nach Smithson's Versuchen. Blafsrothe Blumenfarben, wie z. B. Rosen, werden von Säuren tiefer roth, aber von Alkali grün, und diels ist auch mit den weißen Rosen und dem fast farblosen, ausgepreßten Saft der zerquetschten Rosenblätter der Fall. Diese Farbstoffe verdienen, hinsichtlich ihrer chemischen Verhältnisse, gewiß eine nähere Untersuchung.

#### β) Gelbe Pflanzenfarben.

Die gelben Pflanzenfarben sind weit weniger untersucht, als die rothen. Unter denselben zeichnen sich Quercitronrinde, Gelbholz und Wau aus.

Das Quercitron ist die von der Epidermis befreite Rinde von Quercus tinctoria, die in Nordamerika einheimisch ist. Sie enthält, außer Gerbstoff, einen gelben Farbstoff, der durch Wasser ausziehbar ist, welches nach dem Abdampfen 8 Proc. vom Gewicht der Rinde Extrakt giebt. Der Gerbstoff darin gehört zu der Art, welche das Eisenoxyd grün färben. Er ist der Farbe sehr nachtheilig, weil er durch dieselben Reagentien, wie diese, niedergeschlagen wird, und ihr einen Stich in's Braune ertheilt. Um diesen Farbstoff davon frei zu erhalten, legt man in die Infusion von Quercitronrinde gut aufgequollene, zerschnittene und von allen in kaltem Wasser auflöslichen Theilen befreite Ochsenblase, deren Substanz sich mit dem Gerbstoff vereinigt, oder auch man schlägt diesen durch eine Auflösung von Hausenblase nieder. In der Färberei schlägt man, zur Erhaltung von klaren gelben Farben, den Gerbstoff durch eine Auflösung von Tischlerleim oder durch gequirlte saure Milch nieder. Der ungefällt bleibende gelbe Farbstoff, mit Alaun und hierauf mit kohlensaurem Kali vermischt, schlägt sich in Verbindung mit Thonerde mit gelber Farbe nieder. Zinnchlorür giebt damit ebenfalls einen starken gelben Niederschlag. Das Quercitron wird von den Färbern in großer Menge verbraucht.

Gelbholz ist das Holz von Morus tinctoria. Es wird auch gelbes Brasilienholz und Fustikholz genannt. Nach George's Versuchen zieht Wasser im Kochen 0,15, und Alkohol 0,09 aus, und es besteht aus 74 Th. Holz, 9,1 Farbstoff, der Galläpfelsäure enthält, 4 Gerbstoff. 2 Gummi und 9 Harz. Das Decoct davon ist dunkel rothgelb, und verdünnt pomeranzengelb. Es enthält, wie beim vorigen, Gerbstoff, den man auf gleiche Weise entfernen kann. Säuren färben das Decoct blaßsgelb und bewirken darin einen starken grüngelben Niederschlag. Alkalien färben es dunkelroth und schlagen eine geringe Quantität gelben Farbstoff nieder. Ein Gemenge von Kochsalz, Weinstein und Alaun färbt das Decoct dunkler, ohne es zu fällen. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt es mit gelber, nach und nach braun werdender Farbe, schwefelsaures Kupferoxyd mit braungelber, schwefelsaures Zinkoxyd mit grünbrauner, essigsaures Bleioxyd mit pomeranzengelber und Zinnchlorür mit schön gelber Farbe. Zeuge, in das Decoct getaucht, bekommen eine matte, braungelbe, luftbeständige Farbe. Mit Weinstein und Alaun oder Zinnchlorür bekommt das Zeug eine klare und schön gelbe Farbe. Das Gelbholz wird in der Färberei angewendet.

Wau ist Reseda luteola, wovon alle Theile dem damit gekochten Wasser eine gelbe, durch Verdünnen in's Grüngelbe übergehende Farbe mittheilen. Säuren machen sie blässer, und Alkalien, Kochsalz und Salmiak färben sie dunkler, und scheiden, wenn sie bis zu einer gewissen Sättigung darin aufgelöst werden, einen dunkelgelben Niederschlag ab. Das Decoct von Wau giebt mit einer Auflösung von Alaun und auch mit Zinnchlorür einen schön gelben Niederschlag; mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein schwarzgrauer, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein grünbrauner Niederschlag. Der Wau wird von den Färbern gebraucht. Sowohl aus diesem, als auch aus den beiden vorhergehenden Farbstoffen, wird eine Malerfarbe bereitet, die man Schüttgelb nennt, auf die Art, daß ein mit Alaun vermischtes Decoct in kleinen Portionen mit geschlämmter Kreide versetzt wird, bis alle gelbe Farbe ausgefällt ist. Die Farbe fällt schöner aus, wenn zuvor der Gerbstoff abgeschieden worden ist.

Orlean (Orelin Anotto, Roucou) ist ein teigiger, stark riechender Farbstoff, der unter den Saamenkapseln von Bixa Orellana sitzt, und durch Kneten des Saamens unter warmem Wasser gewonnen wird, indem sich darin der Farbstoff zu einer gelben Flüssigkeit aufschlämmt, die man durch ein Haarsieb von den Saamen trennt, und dann zu einem steifen Teig abdampft, der äußerlich braun und inwendig rothgelb ist, und in diesem Zustand in Schilfblätter eingewickelt wird und dabei die Form von Kuchen bekommt. Diese bestehen, nach John, aus 28 Harz mit Farbstoff, 20 gefärbten Extraktivstoff, 26 Gummi und 20 Faserstoff mit freier Säure und einem aromatischen Der Farbstoff darin ist mit gelber Farbe, aber Stoff. wenig in Wasser auflöslich. Besser löst er sich in Alkohol auf, der sich damit brandgelb färbt. Aether nimmt ihn in noch größerer Menge auf und wird dann roth. Man erhält ihn ziemlich rein, wenn die Auflösung von Orlean in Alkohol zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt wird, nach dessen Abdestilliren der Farbstoff rein zurückbleibt. In diesem Zustand ist er rothbraun, schwerer als Wasser, weich, klebrig, schmilzt in der Wärme und wird in der Kälte nicht spröde. In offnem Feuer verbrennt er mit Flamme, wie ein Harz. Man erhält diesen Farbstoff auch durch Ausziehen mit kaustischem Alkali, worin er sich mit dunkelrother Farbe auflöst, und woraus ihn Säuren mit pomeranzengelber niederschlagen. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Orlean zuerst blau, dann grün und zuletzt violeti. Mit kalter Salpetersäure übergossen, erleidet er keine Veränderung; ist aber die Quantität der Säure geringe, so nimmt das Gemische Syrupsconsistenz an und detonirt bei gelindem Erhitzen, mit Hinterlassung von Kohle. Der Orlean färbt fette und flüchtige Oele roth.

Das Orleandecoct bewirkt in einer Auflösung von Alaun und von schwefelsaurem Eisenoxydul einen pomeranzengelben Niederschlag, in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen braungelben, und in Zinnchlorür einen citronengelben. Der Orlean wird in der Seiden- und Baumwollen-Färberei gebraucht. Er giebt sehr unbeständige Farben, obgleich sie Chlorwasser und Seife besser, als viele andere gelbe Farben, widerstehen.

In der Färbekunst werden noch mehrere andere gelbe vegetabilische Farbstoffe angewendet, wie z. B. Färberscharte, Serratula tinctoria, deren Decoct die Zeuge unbeständig grüngelb färbt; womit sich aber, wenn das Zeug zuvor mit Alaun und Weinstein, oder mit Zinnauflösung und Weinstein gekocht wird, mehrere beständige und schöne Nüancen von Gelb erhalten lassen. Genista tinctoria giebt, mit Urin und Pottasche behandelt. ein ziemlich dauerhaftes Pomeranzengelb. Die Beeren vom Rhamnus infectorius (Gelbbeeren, Grains d'Avignon) geben ebenfalls ein gelbes Decoct, das mit Alaun und Weinstein auf Wolle und Baumwolle ein lebhaftes, aber sehr vergängliches Gelb giebt, und das mit Alaun, zur Extraktdicke abgedampft, eine gelbe Saftfarbe liefert. Das Visett- oder Fustelholz, von dem in Ungarn wachsenden Rlus Cotinus, wird wie das Gelbholz behandelt, und giebt dieselbe Farbe, ist aber ärmer daran. Man bekommt ferner gelbe Farben von den Blüthen und Stengeln von Datisca cannabina, von der Rinde des wilden Aepfelbaums, der Hainbuchenrinde, von den Ligusterbeeren, von Trigonella Foenugraecum, von Anthemis tinctoria, von Caltha palustris, von Trifolium pratense u. a.

Gelbe Farben, die in der Färberei nicht angewendet werden, sind folgende:

Curcuma, die Wurzel von Curcuma longa, die einen gelben, in Wasser schwerlöslichen, in Alkohol in größerer Menge auflöslichen Farbstoff enthält. Derselbe wird durch Alkali, wovon er auch in Menge aufgelöst wird, rothbraun. Hierauf gründet sich auch seine Anwendung als Reagens auf Alkali, wozu man das mit dem Decocte oder der Tinktur desselben bestrichene und gelb gewordene Papier gebraucht. Der gelbe Farbstoff wird von den meisten Säuren, die Borsäure ausgenommen, blässer, welche letztere, besonders in Alkohol aufgelöst, denselben rothbraun färbt. Die Curcumafarbe kann daher leicht als' Reagens irre führen. Sie läßt sich nicht auf Zeuge befestigen, weder für sich, noch in Verbindung mit sogenannten Beitzmitteln. Die Curcuma wird in der Pharmacie, und selbst auch mitunter in der Kochkunst zum Gelbfärben angewendet.

Safran ist das Stigma von Crocus sativus; er enthält einen gelben Farbstoff, wovon eine geringe Menge großen Massen von Wasser eine gelbe Farbe ertheilt, und den man Polychroit genannt hat. Man erhält diesen Farbstoff, wenn man Safran mit Wasser auszieht, zum Extrakt abdampft, und dieses mit Spiritus auszieht, der eine Substanz aufnimmt, die nach dem Abdampfen als eine honigartige, durchsichtige, rothgelbe, glänzende Masse von angenehmem Geruch und einem bitteren, piquanten Safrangeschmack zurückbleibt. In Wasser löst sie sich leicht auf, und wird nach völligem Eintrocknen in der Luft wieder feucht. Diels ist nun, was man Polychroit genannt hat. Diese Substanz besteht aber, nach Henry in Paris, aus 80 Th. Farbstoff, verbunden mit 20 Th. eines flüchtigen Oels, das sich von ersterem nicht abdestilliren läßt, ohne ihn zuvor an ein Alkali gebunden zu haben. Henry vermischt 1 Th. Safran mit 8 Th. einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser und 1/2 Th. kaustischer Lauge, und destillirt dieses Gemische, wobei das Oel übergeht und den Farbstoff in der Flüssigkeit zurückläßt, aus der es sich durch eine Säure niederschlagen lälst. Ohne Destillation kann man den Farbstoff frei von Oel bekommen, wenn man den Safran mit Alkohol extrahirt und die Auflösung abdampft. Wasser löst dann aus dem spirituosen Extrakt den Farbstoff mit dem Oel auf; setzt man aber nun Alkali zu, so werden sie von einander getrennt, und der Farbstoff läßt sich durch eine Säure ausfällen. Er ist nach dem Trocknen scharlachroth. Er löst sich sehr schwer und mit gelber Farbe in Wasser. In Alkohol löst er sich leicht mit rothgelber Farbe. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird er aufgelöst. Die Farbe des Safrans wird im Lichte, selbst wenn seine Auflösung in einer gefüllten und verkorkten Flasche steht, gebleicht.

Der ölhaltige Farbstoff (Polychroit) giebt unter den Destillationsproducten Ammoniak, und hinterläßt eine stickstoffhaltige Kohle, deren Asche schwefelsaures und kohlensaures Kali, Chlorkalium, kohlensaure Kalkerde und Talkerde, nebst Eisenoxyd enthält, die sich wahrscheinlich als Salze im Farbstoff befanden. Schwefelsäure färbt seine Auflösung indigoblau, mit einem Stich in Lilla, Salpetersäure färbt sie grün und giebt nach ungleichem Zusatz von Wasser verschiedene Nüancen. Mit Barytwasser giebt sie einen starken röthlichen, mit Kalkwasser einen schwächeren gelben. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure auflöslich. Essigsaures Bleioxyd wird davon nicht bemerkenswerth gefällt, aber das basische Salz giebt einen starken gelben, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilber einen röthlichen, und schwefelsaures Eisenoxydul einen dunkelbraunen Niederschlag. Der ölhaltige Farbstoff wird wenig von Aether und gar nicht von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst.

Der Safran wird in der Arzneikunde und in der Kochkunst, und bisweilen auch als Wasserfarbe zum Miniaturmalen gebraucht.

Der gelbe Extrakt des Safflors (p. 654.) wird durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abdampfung der Flüssigkeit erhalten. Es ist hart, dunkelgelb und röthet Lackmus. In Wasser aufgelöst, geht es bald, mit dem Geruch nach Knoblauch, in saure Gährung über. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Citronensäure bewirken in seiner Auflösung braune oder gelbe Niederschläge, die in Alkali auflösbar sind. Von Alkali wird die Farbe rothbraun. Auch von Alaun wird sie nach 24 Stunden braun; wird aber das Gemische sogleich mit Alkali gefällt, so entsteht ein gelber Niederschlag. Von Bleizucker wird dieser Farbstoff pomeranzengelb, von Zinnchlorür gelb, von Kupfervitriol olivengrün, von salpetersaurem Silberoxyd nur sehr unbedeutend, und von Galläpfelinfusion sehr stark gefällt.

Die gelbe Farbe der Blumen ist noch eben so wenig untersucht, wie die rothe der rothen Blumen. Die glänzend gelben Blumen der indianischen Kresse (Tropaeolum majus) enthalten, nach John, einen Farbstoff, der sich leicht in Wasser und in Alkali zu einer braungelben Flüssigkeit auflöst, die von Säuren hoch kirschroth, von kohlensaurem Natron schmutzig-blaugrün gefärbt, und von mehreren Metallsalzen mit theils gelber, theils rother Farbe gefällt wird. Die Blüthen von Narcissus pseudomarcissus enthalten, nach Caventou, zwei gelbe Farbstoffe. Werden sie zuerst mit Aether ausgezogen, so erhält man nach dessen Abdampfung ein gelbes, halbflüssiges Harz, das in der Kälte erhärtet und nach den Blumen riecht. Es ist in Wasser und Alkohol unauflöslich. aber sehr leicht auflöslich und mit gelber Farbe, ohne Zersetzung in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und in Alkalien. Werden die mit Aether ausgezogenen Blumenblåtter dann mit Alkohol von 0,82 gekocht, so löst dieser einen anderen gelben Farbstoff auf, der nach Verdampfung des Alkohols zurückbleibt; er ist in dünnen Schichten schön gelb, in's Grüne ziehend, in dickeren In der Luft wird er feucht und ist in Wasser braun. leicht löslich. Von Säuren wird er blässer und von Alkalien dunkler. Er wird, ohne Zusatz von Alkali, nicht von Alaun gefällt; giebt aber im anderen Fall, so wie auch mit Bleizucker, einen schön gelben Niederschlag.

# 674 Lichen parietinus. Grüne Pflanzenfarben.

Lichen parietinus, das mit gelber Farbe alte Mauern und Bretterzäune bekleidet, enthält, nach Schrader, einen in kochendem Alkohol löslichen Farbstoff, der beim Erkalten der völlig gesättigten Auflösung in glänzenden, langen, oft büschelförmig vereinigten Blättchen anschiefst. Diese lassen sich zu einer weichen Masse zusammendrükken, schmelzen leicht in der Wärme und gestehen beim Erkalten zu einer schwer pulverisirbaren Masse. Sie ist in Wasser unauflöslich, aber in Kalilauge mit dunkelrother Farbe auflöslich. Die Auflösung in Alkohof wird nicht von Wasser gefällt. Auch in Aether ist diese Substanz auflöslich.

## y) Grüne Pflanzenfarben.

Mit dem großen Reichthum von Grün, den die Natur in die Epidermis der Blätter und Stengel der Pflanzen niederlegte, hat sie gleichsam ihren Vorrath an Grün erschöpft. Es findet sich in den Pflanzen keine einzige grüne Farbe von gleicher Beschaffenheit mit den vorhergehenden, und die Färbekunst muß daher immer aus gelben und blauen die in derselben angewendeten grünen Pflanzenfarben zusammensetzen, oder zu der Einwirkung von Reagentien ihre Zuflucht nehmen. — Das Grün in den Blättern habe ich schon beschrieben (p. 411.). Es ist gewöhnlich ein grünes, wachsartiges, bisweilen mehr harzartiges Fett, aber immer in Wasser unauflöslich.

Als grüne Sastfarbe wendet man in der Malerei, unter dem Namen Sastgrün, den ausgepressten Sast aus den Beeren von *Rhamnus infectoria* an, der mit etwas Alaun vermischt und zum Extrakt abgedampft wird. Alkalien färben ihn gelb, und Säuren röthen ihn, aber durch zugesetzte kohlensaure Kalkerde lässt sich die grüne Farbe wieder herstellen.

Ungebrannter Kaffe enthält ebenfalls einen grünen Farbstoff, der bei der Destillation mit Wasser theilweise mit übergehen soll.

In Holz, das im Walde fault, entwickelt sich bisweilen eine grüne Farbe, die das Holz stellenweise ganz dunkelgrün macht. Diese Farbe löst sich durch Maceration mit verdünntem Ammoniak auf, und kann daraus durch eine Säure gefällt werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet sie ein dunkelgrünes Pulver, das sich durch Luft und Licht nicht verändert. Es schmilzt nicht, riecht beim Erhitzen schwach nach Vanille, verkohlt leicht und verbrennt schwer. In kaltem Wasser ist dieser Farbstoff unauflöslich; kochendes färbt sich damit blaßgrün, und läßt beim Erkalten das Aufgelöste wieder fallen. In Alkohol, der sich damit hell smaragdgrün färbt, ist er schwerlöslich; in Aether ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure (nicht verdünnte) löst ihn zu einer olivengrünen Flüssigkeit auf, woraus er durch Wasser als ein feines smaragdgrünes Pulver gefällt wird. Er wird mit derselben Farbe sowohl in concentrirter, als in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die ihn beim Abdampfen unverändert zurückläßt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift ihn nicht bedeutend an. Er verbindet sich mit Salzbasen und giebt mit den Alkalien auflösliche Verbindungen. Eine Auflösung desselben in Ammoniak giebt nach dem Abdampfen bis zur Trockne einen glänzenden, dunkelgrünen, durchsichtigen Firniß, der mit Kali Ammoniak entwickelt und in Wasser wieder auflöslich ist. Er wird von Baryt-, Kalk- und Strontianwasser, so wie von ihren Salzen, zu unauflöslichen gelbgrünen Verbindungen gefällt.

### 8) Blaue Pflanzenfarben.

Dieselben kommen meist in Blumenblättern und Früchten, bisweilen aber auch in der Pflanze selbst, wie im Rothkohl und Blaukohl, und in der Wurzel, wie in den rothen Rüben, vor. — Der allgemeine Charakter der blauen Pflanzenfarben ist, daß sie die Farbe sowohl durch Säuren, als durch Alkalien verändern, so daß sie von ersteren roth, und von letzteren grün oder gelb werden. Bei einigen ist es der Fall, daß die kohlensauren Alkalien damit Grün, und die kaustischen Gelb geben, welche Farben aber durch Zusatz einer Säure wieder verschwinden, wobei eine durch Alkali gelb gewordene Flüssig-

oder weniger schöner blauer Farbe vor. Es soll auch. von Croton tinctorium erhalten werden, in dessen Saft leinene Lappen getaucht und darauf in ammoniakhaltige Dünste aus gefaultem Urin gehalten werden, bis sie blau geworden sind. Diese Lappen werden Tournesollappen oder Bezetten genannt. Die Lackmusfarbe ist in Wasser und Alkohol auflöslich. Der eigentliche Farbstoff ist noch niemals abgeschieden und in isolirter Form untersucht worden, sondern gewöhnlich nur in Verbindung mit den fremden Stoffen, die von Wasser oder Alkohol zugleich aus dem Lackmus ausgezogen werden. Die Lackmusinfusion ist in Masse purpurfarben, in verdünntem Zustand rein blau und bei Feuerlicht roth. Säuren ändern ihre Farbe in Roth um, und Alkalien machen sie wieder blau, ohne von einem Ueberschufs von Alkali grün zu werden. Dadurch unterscheidet sich dieser Farbstoff von den vorher genannten, und deshalb glaubte man ihn eigentlich für eine rothe Farbe halten zu müssen, die durch Beimischung von Alkali blau geworden wäre. Es läßt sich jedoch durch einen ganz einfachen Versuch beweisen, daß dem nicht so ist. Setzt man zu einer gesättigten Infusion von Lackmus Schwefelsäure, bis die Farbe roth wird, und sättigt dann den Ueberschufs von Säure mit kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurem Bleioxyd, so wird die Flüssigkeit blau, und hier kann doch das kohlensaure Salz nicht anders wirken, als dass es die Säure wegnimmt. Chevreul giebt an, dass der Lackmusfarbstoff durch eine mit demselben verbundene, bis jetzt noch unbekannte Säure roth sei; denn wenn Lackmusinfusion mit Chlorbaryum vermischt werde, so entstehe ein blauer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Behandeln mit einer geringeren Menge von Schwefelsäure, als zur Sättigung des ganzen Baryterdegehaltes nöthig ist, eine rothe saure Flüssigkeit gebe, die keine Schwefelsäure enthalte.

Das Lackmus wird von den schwächsten Säuren, selbst von Schwefelwasserstoff, geröthet, welches letztere dasselbe nach einigen Tagen in einem verschlossenen Gefäße bleicht; aber in der Luft oder durch Kochen erscheint die Farbe wieder. Es wird von schweflichter Säure und unterschweflichtsauren Salzen gebleicht, aber durch höhere Oxydation der letzteren wird die Farbe roth. Das Lackmus wird von den Chemikern als das beste und empfindlichste Reactionsmittel auf Säuren und Alkalien gebraucht. Zur Entdeckung von Säuren bestreicht man Papier mit einer gesättigten blauen Infusion, so dals es rein blau wird, und zur Entdeckung von Alkalien bestreicht man das Papier mit einer durch Säuren gerötheten Infusion. Um solches Papier so empfindlich wie möglich zu bekommen, setzt man zu der Auflösung von Lackmus in Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen, bis daß die Flüssigkeit in's Rothe zu ziehen anfängt. Hat man zu viel Säure zugesetzt, so mischt man noch mehr Infusion Hierdurch wird das freie Alkali in der Infusion ge-ZU. sättigt, und der geringste Zusatz der schwächsten Säure kann dann frei auf den über das Papier ausgebreiteten Farbstoff wirken. Das rothe Papier wird mit derselben durch Salzsäure neutralisirten Infusion gemacht, indem man einige Tropfen Essigsäure zusetzt, so daß sie sichtbar roth wird, aber doch noch einen Stich in's Blaue behalten hat. Wird es mit einer stärkeren Säure geröthet, so wird es nicht empfindlich genug. Das Lackmus wird auch beim Waschen gebraucht, um dem Leinenzeug einen Stich in's Blaue zu geben, damit der Stich in's Gelbliche verschwindet, den dasselbe durch längeres Aufbewahren gewöhnlich annimmt.

Indigo (Pigmentum indicum) wird eine im Handel vorkommende blaue Pflanzenfarbe genannt, die in ihren Eigenschaften nicht allein von den übrigen Pflanzenfarben, sondern auch von den Pflanzenstoffen im Allgemeinen abweicht. Sie findet sich in dem Blattgewebe mehrerer Pflanzen, worin sie in einem eigenen. Zustand enthalten ist, ganz verschieden von dem, worin sie den blauen Farbstoff ausmacht. Der Indigo wird vorzüglich aus dem Geschlecht Indigofera gewonnen, und dazu mehrere Species, wie: tinctoria, Anil, disperma, argentea, coerulea, pseudotinctoria und hirsuta, angewendet; er wird fer-

.

ner erhalten aus Nerium tinctorium (später Writhia tinctoria genannt), und in kleinerer Quantität aus Isatis tinctoria (Waid) und lusitanica, aus Marsdenia tinctoria, Asclepias tingens, Polygonum tinctorium und chinense, Galega tinctoria, Spilanthus tinctoria, Amorpha fruticosa und wahrscheinlich aus noch mehreren.

Aus der Indigofera wird der Indigo auf folgende Art gewonnen: Die in der Blüthe stehende Pflanze wird mit der Sense geschnitten und, frisch oder getrocknet, in ein großes Gefäß gebracht, worin sie mit Wasser übergossen und durch darauf gelegte Gewichte unter demselben gehalten wird. In dieser Masse entsteht nun bald eine Gährung, es entwickelt sich Kohlensäuregas und Wasserstoffgas, während dessen das Wasser gelb wird; aber der auf der Oberfläche gebildete Schaum wird bald violett. Bei diesem Gährungsprozels löst sich in der Flüssigkeit ein Stoff auf, der sich in Berührung mit der Luft oxydirt, blau wird und sich niederschlägt. Diese sich niederschlagende Substanz ist Indigo. Man glaubte lange, zu seiner Entstehung sei Gährung nothwendig. Chevreul aber zeigte, dals er aus dem Waid schon durch warmes, luftfreies Wasser ausgezogen werden könne, und die gelbe Flüssigkeit hernach unter Aufsaugung von Sauerstoffgas blau werde und Indigo absetze. Die gelbe, sich in Berührung mit der gährenden Pflanze bildende, Flüssigkeit wird in ein anderes Gefäß abgegossen und dann Heißsig umgerührt, so dass alle Theile derselben mit der Luft in Berührung kommen. Sie wird dabei blau und trübe, und der Indigo wird nachher auf einen Seiheapparat von Wolle genommen, ausgewaschen und getrocknet. Nicht selten wird auch Kalkwasser zugesetzt, um die Ausfällung des Indigo's zu beschleunigen. Wird es nicht zugemischt, so wird die Flüssigkeit blaugrün, braucht längere Zeit, um klar zu werden, und der Indigo geht leicht durch das Seihtuch, aber der so erhaltene ist dann viel reiner und schöner. Das Kalkwasser schlägt eine Substanz nieder, mit welcher die Kalkerde eine schwerlösliche Verbindung bildet, die sich, bei ihrer Coagulirung, in den neugebil-

deten blauen Farbstoff befestigt. Aus Nerium wird der Indigo dadurch erhalten, daß die Blätter mit Wasser digerirt werden, das zuvor aufgekocht war und dann bis zu +45° bis 50° erkaltet ist, wodurch sich eine gelbe Auflösung bildet, die dann auf dieselbe Art, wie von der Indigofera, behandelt wird. Man giebt an, daß man auch bei der Indigofera sich mit Vortheil des warmen Wassers, statt der zu nichts dienenden Gährung, die eine längere Zeit erfordert, zum Ausziehen des Indigo's zu bedienen angefangen habe. Aus Waid kann der Indigo auf gleiche Weise erhalten werden, er giebt aber nur to so viel, als die Indigofera. Der Waid wird deshalb meist nur von den Färbern als Zusatz bei der Bereitung derjenigen Indigo-Auflösung angewendet, die Waid-Küpe genannt wird, wobei er zugleich als Gährungsmittel dient und zur Vermehrung der Farbe beiträgt.

Der Indigo wird meistens in Ostindien aus der Indigofera und Nerium bereitet. Der beste wird indessen in Amerika in der Gegend von Guatimala gewonnen. Daselbst wendet man meist die Indigofera argentea an, und hat außerdem mehrere andere, von Ostindien eingeführte Species anzubauen angefangen. Die Menge des Indigo's ist bei derselben Species nach der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens, nach verschieden günstiger Witterung und besonders nach dem Clima verschieden. Der Waid giebt z. B. in Schweden kaum Spuren von Indigo, während er dagegen im südlichen Europa nicht ganz ohne Erfolg zur Indigo-Gewinnung angewendet worden ist.

Der Indigo kommt im Handel in Form von größeren und kleineren, cubischen Kuchen vor, die häulig in kleinere Stücke zerschlagen werden; er hat eine dunkelblaue, in die schwarze übergehende Farbe und einen matten, erdigen Bruch, der aber beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzenden kupferrothen Strich giebt. Je mehr Metallglanz dieser Strich zeigt und je ähnlicher er metallischem Kupfer ist, um so reiner und besser ist der Indigo. Der eigentliche blaue Farbstoff beträgt nur sehr selten die Hälfte vom Gewicht des Indigo's, oft aber viel weniger. Das Uebrige besteht theils in fremden Einmengungen aus der Pflanze selbst, theils aus absichtlichen Verfälschungen, wie Sand, Ziegelmehl u. dergl., seltener aus Stärke. Je geringer das spec. Gewicht der Indigostücke ist, für um so besser kann man sie halten, weil sie dann weniger solche absichtliche Verfälschungen enthalten. Der beste Indigo, der Guatimala flora genannt wird, ist schön dunkelblau, wie Berlinerblau, und so leicht, daß die Stücke auf Wasser schwimmen, was indessen nur eine Folge ihrer Porosität ist. Bisweilen findet man auswendig auf dem Indigo weiße Flecken, die Schimmel sind, der dadurch entstand, daß der Indigo in noch nicht völlig trocknem Zustand zum Versenden verpackt wurde.

Schon Bergman zeigte, dass der Indigo eine gemengte Masse sei, und schrieb vor, er müsse, um rein erhalten zu werden, mit Wasser, Säuren und Alkohol ausgelaugt werden, worauf zuletzt nur 47 Procent übrig blieben, die ein reinerer Farbstoff seien. Er fand, daß Wasser 0,12 Extraktivstoff, Alkohol 0,06 Harz, Essigsäure 0,22 Kalkerde, und Salzsäure 0,13 Eisenoxyd ausziehe. Chevreul fand, mit Bergman, daß Wasser 0,12 ausziehe, die aus Extraktivstoff, Gummi und einer eigenen grünen Substanz bestehen, die bei der Destillation Amoniak giebt, und also Stickstoff enthält. Alkohol dagegen zog im Kochen 0,30 aus, bestehend aus einem rothen harzartigen Stoff, nebst einer geringen Menge der grünen Substanz und etwas Indigo. Aus dem Rückstande lösts Chlorwasserstoffsäure 0,02 kohlensaure Kalkerde, 0,02 Thonerde und Eisenoxyd, und 0,06 einer Substanz auf, von der Chevreul annahm, sie sei durch Einwirkung der Säure auf einen Rückstand von rothem Harz gebildet worden. Die übrigbleibenden 0,48 hinterließen nach dem Verbrennen 0,03 vom Gewicht des Indigo's Kieselmehl, weshalb also das Gewicht des Farbstoffs nur 0,45 betrug. In dem, was das Wasser aufgelöst hatte, fanden sich Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde, zum Theil mit Phosphorsäure verbunden.

Bei

Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um die näheren Bestandtheile des Indigo's, so wie er im Handel vorkommt, kennen zu lernen, habe ich darin vier besondere Stoffe von charakteristischen Eigenschaften aufgefunden, und muthmasslich enthält er noch einige andere, jedoch in geringerer Menge. Diese Stoffe sind: 1) ein eigenthümlicher Stoff, der in seinem Verhalten am meisten dem Pflanzenleim gleicht; 2) ein brauner Stoff, den ich Indigbraun nennen will; 3) ein rother Stoff, den ich Indigroth nenne (Bergman's und Chevreul's rothes Harz); und 4) der eigentliche blaue Farbstoff, das Indigblau. Von diesen sind die drei ersten nicht ganz unlöslich in Wasser, und wenn man also Indigo mit Wasser bei +60° C. digerirt, erhält man eine gelbgrüne Flüssigkeit, welche einen sehr geringen Rückstand hinterläßt; aber man kann den Indigo mit einer ungemein großen Menge Wasser auslaugen, ohne daß dieses aufhört gefärbt zu werden. Der grüne Stoff, den Chevreul in einer Indigart, aber nicht in andern Arten, angetroffen hat, scheint sich im Wasser nur durch Gegenwart einer Portion Ammoniak gelöst zu haben, das sich vermuthlich durch eine anfangende Fäulnis des Indigo's während des Trocknens gebildet hatte. In dem Indigo, wie er gewöhnlich im Handel vorkommt, habe ich nicht eine Spur von Ammoniak gefunden.

1) Der Indigleim wird erhalten, wenn man feingeriebenen Indigo mit einer durch Wasser verdünnten Säure, z. B. mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, digerirt, welche zugleich einige Kalk- und Talksalze auszieht, Das Ungelöste wird ein Paar Mal mit Wasser ausgekocht. Man erhält eine brandgelbe Auflösung, und gewöhnlich wird der meiste Indigleim durch das Waschwasser ausgezogen, da er sich weniger löst, wenn das Wasser sehr sauer ist. Hat man Schwefelsäure angewandt, so erhält man den Indigleim am besten rein, wenn man die Säure mit gepulvertem Marmor sättigt und die Lösung, nach der Filtration, zur Trockne abdunstet. Alkohol zieht dann den Indigleim aus, welcher, nach Verdunstung des Alko-III. 44

hols, in Gestalt eines gelben oder gelbbraunen, durchsichtigen, glänzenden Firnisses zurückbleibt. Er löst sich leicht in Wasser und schmeckt dem Fleischextrakte nicht Auf einem Platinbleche erhitzt, schmilzt er, unähnlich. brennt mit Flamme und hinterläßt allmählich eine weiße Asche. Bei der Destillation giebt er unter Aufschwellen ein braunes Oel, dem Hirschhornöl ähnlich, und ein stark ammoniakalisches Wasser. Aufgelöst in Wasser, wird er durch dieselben Reagentien gefällt, welche den Pflanzenleim fällen, nämlich durch Gerbstoff, durch Quecksilberchlorid, durch Cyaneisenkalium, durch essigsaures Bleioxyd und durch schwefelsaures Eisenoxyd. Diese Niederschläge sind weiß oder weißsgelb. Das Quecksilberchlorid bewirkt indessen keinen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit sauer ist; auch hindert ein Ueberschufs von Säure theilweise die Fällung durch Gerbstoff; dagegen giebt aber das Cyaneisenkalium nur dann einen Niederschlag, wenn man freie Säure hinzusetzt. Er vereinigt sich leicht mit Säuren und mit Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, ohne geschwärzt zu werden. Salpetersäure färbt ihn gelb, und bei stärkerer Einwirkung erzeugt sich ein gelbes talgiges Fett, nebst Oxalsäure und vielleicht Aepfelsäure. Dieser Stoff gleicht also am meisten dem Pflanzenleime, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in Wasser und durch den Mangel an Klebrigkeit. Vom Pflanzeneiweiß unterscheidet er sich durch seine Löslichkeit in Alkohol, und dadurch, daß er beim Sieden nicht gerinnt. -- Wenn man Indigo mit Salzsäure auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kalke sättigt und abdunstet, so läßt sie bei Wiederauflösung in Alkohol nur eine geringe Spur von Salzen ungelöst zurück. Wenn man die Lösung in Salzsäure mit kohlensaurem Bleioxyde sättigt, zur Trockne verdunstet und mit Alkohol behandelt, so löst sich in diesem ein Gemenge von Indigleim und salzsaurer Talkerde, die aus dem Indigo herstammt. Nicht selten enthält dieser auch so viel Eisenoxyd, daß Ammoniak einen gelben Niederschlag giebt. - Säuren ziehen aus dem In-

## Indigbraun.

digo nicht den ganzen Gehalt von Indigleim, sondern ein Theil desselben bleibt zurück, und löst sich erst bei Behandlung mit kaustischem Kali.

2) Das Indigbraun macht einen größeren Theil der Masse des Indigo's aus, als der Indigleim. Es ist im Indigo bisweilen mit Kalkerde, von der es sich durch Säuren trennen läßt, und bisweilen mit einer Pflanzensäure verbunden. Das Indigbraun wird aufgelöst, wenn der mit Säuren behandelte Indigo mit einer concentrirten Lauge von Kali übergossen und gelinde erhitzt wird. Die Masse wird augenblicklich schwarz, und der Indigo schwillt zu einem lockern Magma auf, in dem Maaße, als das Alkali das Indigbraun auflöst. Die Flüssigkeit geht schwer durch das Filtrum, und ist so dunkel, daß sie nur in dünnen Kanten gegen die Flamme einer Kerze durchscheinend ist. Wenn man den auf dem Filtrum gebliebenen Indigo mit Wasser aussülst, wird das Durchgehende grün oder blaugrün, geht aber äußerst langsam durch. Die Ursache dieser Färbung ist, daß ein Theil Indigo in einer verdünnten alkalischen Lösung vom Indigbraun aufgelöst wird; wenn man vor der Filtration die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so geht sie nur grün durch, und enthält überdiels Indigblau so fein vertheilt, dals sie in mehreren Wochen nicht klar wird.

Aus der schwarzbraunen alkalischen Lösung fällen Säuren einen schwarzbraunen oder fast schwarzen Stoff, als eine voluminöse, halb gallertartige Masse. Wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, bis sie sauer schmeckt, und man sie dann filtrirt, so erhält man das Indigbraun auf dem Filtrum. (Die durchgegangene gelbbraune Flüssigkeit, mit kohlensaurem Kalke gesättigt, zur Trockne verdunstet, und die Masse sodann mit Alkohol übergossen, giebt eine neue Portion von Indigleim.) Die schwarze Farbe rührt vom Indigblau her, welches mit demselben vereinigt ist. Diels scheidet man dadurch ab, daß man den gewaschenen Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak löst, die Lösung zur Trockne verdunstet, und darauf den Rückstand in sehr wenig Wasser auflöst und filtrirt, wobei das Indigblau mit einer Portion Indigbraun auf dem Filtrum bleibt, sich aber mit blaugrüner Farbe auflöst, wenn man versucht, es auszuwaschen, wodurch endlich eine Portion reines Indigblau ungelöst zurückbleibt. Daß die grüne Farbe von aufgelöstem Indigblau herrührt und nicht von einem besondern Stoffe, ersieht man daraus, daß sie verschwindet bei Behandlung mit Alkali und schwefelsaurem Eisenoxydul, welches dem Indigo die blaue Farbe entzieht.

Dieser Stoff läßt sich schwerlich rein und frei von den andern erhalten, so daß man sagen kann, er sei im isolirten Zustande unbekannt. Der Niederschlag mit Schwefelsäure, noch feucht mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt digerirt, verbindet sich dabei zum großen Theile mit der Baryterde und wird unlöslich, aber ein anderer Theil löst sich in der Flüssigkeit auf. Nach dem Eintrocknen bildet diese einen durchsichtigen, glänzenden, braunen Firniß, welcher sich nicht ganz in Wasser auflöst; das Aufgelöste enthält etwas Baryterde.

In diesem Zustande hat es kaum einigen Geschmack. Es reagirt weder als Säure, noch als Alkali. Erbitzt wird es weich, schwillt auf, raucht, riecht animalisch, entzündet sich, brennt mit Flamme, und hinterläßt sodann eine poröse Kohle, welche sich schwer zu Asche, die kohlensaurer Baryt ist, verbrennen läßt. Bei der Destillation giebt es ein schwarzes, zähes, schwerflüssiges, brenzliches Oel, nebst einem farblosen, stark ammoniakalischen Wasser.

Das Indigbraun vereinigt sich begierig mit Säuren. Diese Verbindungen sind sehr schwerlöslich in Wasser. Fällt man eine Auflösung von Indigbraun in Alkali mit einer Säure, so entsteht ein voluminöser, brauner, in dünnen Kanten durchscheinender Niederschlag, welcher, nach Auswaschung der freien Säure, noch sauer auf Lackmuspapier reagirt und das Waschwasser gelb färbt, dadurch, dals sich ein geringer Antheil desselben darin auflöst. Wenn die Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure lange in Wasser gekocht wird, so färbt sich dieses gelb und das Ungelöste schrumpft zusammen und wird so hart, daß es sich in der Flüssigkeit pulvern läßt. Leitet man Chlor in eine Lösung von Indigbraun, so verschwindet allmählich die dunkle Farbe, und es entsteht ein blaßs brandgelber Niederschlag von Salzsäure mit Indigbraun, auf welchen ein Ueberschufs von Chlorwasser nicht einwirkt, selbst wenn er damit erhitzt wird. Bei dem Trocknen wird er wieder dunkel, und getrocknet ist er fast schwarz. Mit Essigsäure giebt das Indigbraun zwei Verbindungen, von welchen die eine, mit einem Minimum von Säure, im Wasser löslich ist, und die andere, mit mehr Säure, unlöslich ist. Die lösliche wird erhalten, wenn man die Auflösung von Indigbraun in kaustischem Kali mit Essigsäure vermischt, bis die Flüssigkeit deutlich auf Säure reagirt, und sie darauf zur Trockne abdunstet. Sie hinterläßt dann eine schwarzbraune, gesprungene Masse, aus welcher das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen werden kann, der auch ein wenig von dem essigsauren Indigbraun auflöst. Sie löst`sich dann leicht in Wasser, erträgt das Kochen und röthet Lackmuspapier. Sie löst sich auch in geringer Menge in Alkohol, aber mit diesem gekocht, verliert sie einen großen Theil ihrer Auflöslichkeit in Wasser. Das unlösliche essigsaure Indigbraun wird gefällt, wenn man einen großen Ueberschuß von Essigsäure zusetzt. Unter dem Waschen wird ein sehr kleiner Theil desselben in das lösliche verwandelt; das Waschwasser fängt an, immer mehr und mehr aufzulösen und endlich trübt es sich, wenn es in die zuvor durchgegangene saurere Flüssigkeit fällt.

•

Mit Alkalien vereinigt es sich ebenfalls sehr begierig zu in Wasser löslichen Verbindungen von einer äußerst dunkelbraunen Farbe. Es sättigt eine Portion Alkali so vollkommen, daß der Verbindung alle Reaction auf geröthetes Lackmuspapier abgeht. Sättigt man eine Auflösung von Indigbraun in Kali mit Essigsäure, so daß alle Reaction auf Säure und Alkali aufhört, verdunstet sie darauf zur Trockne und behandelt sie mit Alkohol, so zieht dieser das essigsaure Kali nebst ein wenig Indigbraun ans, und das Ungelöste ist nun eine genau gesät-

tigte Verbindung des Indigbrauns mit Kali. Aufgelöst in Wasser und abgedunstet, giebt sie eine glänzende schwarze Masse, die in lange, nadelförmige, prismatischen Krystallen ähnliche Stücke zerspringt. Die Lösung des Indigbrauns im kohlensauren Ammoniak, verdunstet und bei +70° C. getrocknet, hat durchaus dasselbe Ansehen, löst sich leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol. Sie enthält die Base nicht mehr als kohlensaure, denn sie braust nicht, wenn man sie mit Säuren übergießt, aber sie entwickelt mit Kali oder Kalk viel Ammoniak. Diese beiden Verbindungen haben einen schwachen, aber sehr unangenehmen Geschmack. Mit Baryterde giebt das Indigbraun eine sehr schwerlösliche Verbindung, mit Kalkerde eine unlösliche. Kalkwasser fällt dasselbe aus der Verbindung mit Kali oder Ammoniak, und man kann es, durch Kochen mit Kalkhydrat, gänzlich aus der Auflösung in kaustischem Kali fällen, so daß dieses frei in einer wasserklaren Auflösung übrig bleibt,

Die Lösungen des Indigbrauns, sowohl des mit Essigsäure, als mit Kali oder Ammoniak verbundenen, werden weder von Cyaneisenkalium, noch von Quecksilberchlorid oder Galläpfel-Aufgußs gefällt. (Aber die Verbindung mit Baryt wird von letzterem gefällt.) Dagegen werden sie mit dunkler Farbe vom neutralen und basischen essigsauren Bleioxyde und vom schwefelsauren Risenoxyde niedergeschlagen. Die Eigenschaft (aus der Lösung in Essigsäure) nicht gefällt zu werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid und Cyaneisenkalium, unterscheidet das Indigbraun bestimmt vom Pflanzeneiweiße und vom Pflanzenleime, und bezeichnet es als einen durchaus eigenthümlichen Pflanzenstoff.

Von der Salpeter säure wird es zersetzt. Stickstoffoxydgas fängt bald an sich zu entwickeln, und die Masse löst sich mit gelber Farbe zu einer trüben Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser einen flockigen, brandgelben Stoff niederschlägt, der vom kaustischen Ammoniak mit dunkel brandgelber Farbe gelöst wird, zu einer, nach dem Trocknen, gelben, in Wasser unvollkommen wieder auflöslichen Masse von einem etwas bittern Geschmacke. Die mit Wasser gefällte saure Flüssigkeit giebt, nach dem Abdunsten, zuerst Krystalle von Oxalsäure und hernach, bei Syrupsconsistenz, eine blättrig angeschossene Masse von zuerst saurem, aber hernach stark bitterem Geschmacke. Mit Kali gesättigt und abgedunstet, giebt sie Krystalle von Salpeter und einen krystallinischen, brandgelben, bittern, in Alkohol löslichen, zerfließlichen Stoff, der aus Kali und einem eigenthümlichen bittern Stoff besteht. Erhitzt schwillt dieser auf, verpufft aber nicht, wenn er frei ist von eingemengtem Salpeter, wodurch er sich von den Producten der Zersetzung des Indigblau's durch Salpetersäure unterscheidet.

Es scheint Indigbraun gewesen zu sein, was Chevreul in Verbindung mit Ammoniak erhalten und als Indiggrün beschrieben hat, welches davon herrührt, daß verdünnte Auflösungen dieses Stoffes in Alkali Indigo auflösen und sich dadurch grün färben. Chevreul führt an, dass er den grünen Stoff nur in einer einzigen Sorte Indigo gefunden habe. Ich habe das Indigbraun in allen Sorten, die ich untersucht, in den besseren wie in den schlechteren, gefunden, und daß es bisher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist, rührt daher, daß sie nicht den Indigo mit Kali ausgezogen haben. Es ist nicht nothwendig, daß dieser Stoff in dem Indigo anderer Pflanzen, als in dem von Indigofera, gefunden werde, und die Zukunft wird zeigen, ob er von Nerium, Spilanthus, Galega etc. erhalten werden kann. Durch Chevreul's Analyse des Waid's wird man veranlaßt, zu vermuthen, dals dieser Stoff, oder ein ihm sehr ähnlicher, auch in der Isatis gefunden werde, aus deren Aufgusse Chevreul durch essigsaures Bleioxyd einen braunen Stoff niedergeschlagen hat.

3) Das Indigroth wird erhalten, wenn man den mit Säure oder Alkali behandelten Indigo mit Alkohol von 0,83 kocht. Es ist in Alkohol sehr schwerlöslich, ja so lange dieser kalt ist, fast unlöslich; daher ist ein öfteres Kochen mit neuen Portionen Alkohol erforderlich, wenn man den Indigo ganz davon befreien will. Am Ende wird der Alkohol, statt dunkelroth, hellblau, und enthält nun Indigo aufgelöst. Die erhaltenen Lösungen des Indigroths in Alkohol sind so tief dunkelroth, dass sie kaum durchsichtig sind. Beim Vermischen mit Wasser wird nichts gefällt, weil die Lösung, ungeachtet ihrer starken Färbung, sehr schwach ist. Destillirt man den Alkohol ab, so erhält man am Ende in der Retorte eine dunkelrothe Flüssigkeit, gemengt mit einem schwarzbraunen. pulverigen Stoffe, welcher sich absetzt. Die Flüssigkeit, abfiltrirt und verdunstet, hinterläßt ein salzartiges Extrakt, welches sich wiederum in Wasser auflöst. Diels ist eine gemeinschaftliche Verbindung von Indigroth und Indigbraun mit Alkali, und wird von Säuren gefällt. Geschieht die Fällung mit Essigsäure, die man in geringem Ueberschusse hinzusetzt, so kann das Meiste vom Indigbraun theils in der Auflösung zurückgehalten, theils ausgewaschen werden. Wird das übrigbleibende Indigroth in Alkohol aufgelöst, so erhält man eine schön rothe Lösung, welche, abgedunstet, das Indigroth in Form eines schwarzbraunen, glänzenden Firnisses zurückläßt.

Das während der Destillation gefällte Indigroth ist ein schwarzbraunes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, und ebenfalls in verdünnten Säuren und in kaustischer Lauge. Es wird nicht im Geringsten von Alkali aufgenommen, und wenn man die Lösung desselben in Alkohol mit Kali vermischt und abdunstet, so löst Wasser das Alkali aus dem Rückstande auf und läfst Indigroth zurück. Von Alkohol und Aether wird es gelöst, obgleich in geringerer Menge; doch löst der Aether mehr, als der Alkohol. Die verdünnten Lösungen sind schön roth, die mehr concentrirten tief dunkelroth. Sowohl aus der alkoholischen, wie aus der ätherischen Lösung bleibt das Indigroth, nach freiwilligem Verdunsten, in Form eines dunkelrothen Pulvers zurück.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, die bei Verdünnung mit Wasser gelblichroth wird, ohne daß sich etwas fällt. Digerirt man diese verdünnte Auflösung einige Stunden lang mit Wolle oder Wollenzeug, so wird sie farblos, und die Wolle färbt sich schmutzig-gelbbraun bis roth. Von rauchender Salpetersäure wird es gelöst mit schöner Purpurfarbe, die bald, durch Zersetzung, in Gelb übergeht. Die purpurrothe Flüssigkeit, wenn man sie mit Wasser verdünnt, läßt, dem Ansehen nach, unverändertes Indigroth fallen. Nachdem die Flüssigkeit gelb geworden ist, fällt aus ihr ein gelber, flockiger Stoff nieder, demjenigen ähnlich, welcher unter denselben Umständen aus der Lösung des Indigbrauns niederfällt. In Chlorwasser wird das Indigroth gelb und weich, und läßt sich kneten wie Wachs; wenn es aber der Luft ausgesetzt wird, erhärtet es und nimmt fast seine Farbe wieder an.

Am Merkwürdigsten ist sein Verhalten in einer erhöhten Temperatur. An der Luft schnell erhitzt, schmilzt es, raucht, entzündet sich und brennt mit heller und rußender Flamme. Im Destillationsgefäße, im luftleeren Raume, giebt es zuerst ein etwas farbloses Sublimat, darauf schmilzt es, kocht und verkohlt sich. Man erhält ein krystallinisches Sublimat, von dem die vordersten Theile geschmolzenen, farblosen Tropfen ähnlich sehen, darauf kommt eine braune krystallinische Masse, und endlich, zunächst der erhitzten Stelle, ein geschmolzener, durchsichtiger, rothgelber Ueberzug. Es wird kein Gas entwickelt; das Barometer der Luftpumpe bleibt unverändert. Das Sublimirte giebt einen weißen Strich und ein hellgraues Pulver. Es besteht aus farblosen Krystallen, verunreinigt mit sublimirtem unveränderten Indigroth. Wenn das Sublimat mit Alkohol digerirt wird, so löst sich das Indigroth in einem größern Verhältnisse, als die Krystalle, so daß diese endlich ungefärbt zurückbleiben und durch abermalige Sublimation im luftleeren Raume gereinigt werden können. Das erhaltene Sublimat ist dann schneeweiß und besteht aus glänzenden, durchsichtigen, microscopischen Nadeln. Dieser sublimirte Körper hat folgende Eigenschaften. Er ist unlöslich in Wasser, ohne Geschmack und Geruch; er reagirt weder auf Säure

noch auf Alkali; er löst sich langsam sowohl in Alkohol, als in Aether; die Lösung zieht sich in's Braungelbe, vermuthlich wegen anhängenden Indigroths, und giebt, bei freiwilligem Verdunsten, kleine, durchsichtige, farblose Krystallkörner. Von concentrirter Schwefelsäure wird er sehr langsam gelöst, mit schön citrongelber Farbe; das Unaufgelöste wird brandgelb, und aus der Lösung fällt Wasser einen ebenfalls brandgelben Stoff. Beide sind eine Verbindung der Säure mit dem Sublimate. Concentrirte Salzsäure verbindet sich mit demselben, färbt ihn brandgelb und wird selbst gelb von einer Spur, welche sie von ihm auflöst und durch Verdünnung mit Wasser nicht fallen läßt. Essigsäure löst auch eine Spur von ihm auf, aber ohne daß sie gefärbt wird. Verdünnte Salpetersäure färbt ihn augenblicklich roth, und wenn man die Säure abgießt, und den rothen Stoff mit Alkohol oder Aether behandelt, so verhält er sich völlig wie wiederhergestelltes Indigroth. Concentrirte rauchende Salpetersäure löst ihn mit schön purpurrother Farbe auf, zersetzt ihn bei Erwärmung und bildet eine gelbe Lösung. Die purpurrothe Lösung und die Producte der Zersetzung gleichen durchaus denen, welche man vom nicht sublimirten Indigroth erhält. Die Salpetersäure ist ein so empfindliches Reagens auf diesen Stoff, daß die geringste Spur desselben in einigen Augenblicken eine sichtbare rothe Färbung giebt, wenn man die Flüssigkeit, worin sie gelöst ist, mit Salpetersäure vermischt.

Von kaustischen Alkalien wird es nicht gelöst, selbst wenn es mit sehr concentrirten Lösungen von ihnen gekocht wird.

Wenn man das Sublimat in einem Gefäße erhitzt, zu welchem die Luft Zutritt hat, so schmilzt es und wird gelb, wird aber durch die Erkaltung wieder krystallinisch im Bruche. Stärker erhitzt, geräth es in's Sieden und geht in flüssiger Gestalt über, wobei es eine theilweise Zersetzung erleidet. Es wird dabei weder Säure noch Ammoniak entwickelt. An freier Luft raucht es, entzündet sich und brennt dabei mit einer hellen und rußigen Flamme, und hinterläßt eine Spur von Kohle, die schwer verbrennt.

· Aus dem Angeführten sieht man, daß das erhaltene Sublimat im nächsten Zusammenhange steht mit dem Indigroth, in das es durch Salpetersäure verwandelt wird. Ob es bei der Destillation gebildet werde oder zuvor im Indigo enthalten sei, ist schwer mit Gewilsheit auszumachen. Es ist mir wohl geglückt, durchsichtige Körner zu finden, die sich neben dem Pulver vom Indigroth, wenn dessen alkoholische Lösung destillirt wurde, abgesetzt hatten; aber niemals habe ich einige von diesen mit völliger Sicherheit eher, als nach der Sublimation, abscheiden können. Ueberdiels löst sich das Indigroth vollständig in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne vom Wasser gefällt zu werden, welches nicht der Fall ist mit dem Sublimate, Indigroth, welches mit fremden Stoffen, z. B. mit Indigleim oder Indigbraun, yerunreinigt ist, kann zwar auch im luftleeren Raume sublimirt werden, giebt aber keine Anzeigen von Krystallen, und hat offenbar eine Veränderung erlitten, wenn gleich es einige seiner Eigenachaften behalten hat.

4) Das Indigblau, der eigentliche Farbestoff des Indigo's, bleibt nach der Behandlung mit Alkohol zurück, ist aber dann noch nicht völlig rein, sondern entnält theils einen Rückstand von den zuvor genannten Stoffen, welche die angewandten Reagentien nicht bis auf die letzten Portionen auszuziehen vermochten, theils Sand und Schmutz. Um daraus das Indigblau rein zu erhalten, mischt man das unreine, noch feucht, oder nach dem Trocknen zum höchst zarten Pulver zerrieben, mit dem doppelten Gewichte des rohen Indigo's an ungelöschtem Kalke, welcher kurz vor der Zumischung in Kalkhydrat verwandelt ist. Darauf bringt man die Masse in eine Flasche, die an Wasser ungefähr das 150 fache Gewicht des Indigo's aufnehmen kann, füllt sie mit siedendheißsem Wasser und schüttelt sie um. Nun setzt man ? vom Gewichte des Kalks an schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, welches vorher gepulvert oder in ein wenig siedendhei-

ſsen Wassers gelöst worden ist, pfropft die Flasche zu und schüttelt sie wohl um. Man läßt sie nun einige Stunden lang an einem warmen Orte stehen; allmählich wird die Masse grün; das Eisenoxydul, welches vom Kalkhydrate niedergeschlagen worden ist, oxydirt sich zu Eisenoxyd auf Kosten des Indigblau's, und dieses, seines Sauerstoffs zum Theile beraubt, verbindet sich mit dem Kalke zu einem in Wasser löslichen Körper, wobei die Flüssigkeit, im Maasse ihrer Concentration, eine rein citronengelbe, oder sogar brandgelbe Farbe annimmt. Statt des Kalkhydrats kann man auch kaustisches Kali oder Natron bei diesem Versuche anwenden. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, nimmt man das Klare mit einem Heber ab, übergielst darauf den Rückstand in der Flasche auf's Neue mit warmem Wasser, läßt ihn zum Klären stehen, nimmt das Klare ab und filtrirt das Uebrige durch Fließspapier. Sobald diese Lösungen die Luft berühren, setzen sie augenblicklich Indigblau ab, das sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wieder gebildet hat, und das die Salzbase, durch welche es aufgelöst war, mit sich fällt. Dabei nimmt es, wenigstens zum Theil, die fremden Stoffe mit, die zugleich aufgelöst gewesen sein können. Dem kann man aber zuvorkommen, wenn man die gelbe Lösung in ein mit Salzsäure gemischtes Wasser fallen läßt; diefs hält dann die fremden Stoffe zurück, nimmt dadurch eine gelbe Farbe an und hinterläßt nach dem Verdunsten ein wenig eines extraktähnlichen Stoffs, welcher nicht von Quecksilberchlorid oder Gerbstoff gefällt wird. Setzt man die Säure nicht in Ueberschuß hinzu, so ist die Flüssigkeit, aus der sich das Indigblau niederschlägt, farblos, und die Säure wird nicht von dem gefällten Indigblau gefärbt. Den neugebildeten Farbstoff schüttelt man mit Wasser, bis er völlig blau geworden ist, bringt ihn darauf auf ein Filtrum, und wäscht die freie Säure und das Chlorcalcium aus. Seine Farbe ist nunmehr nicht rein blau, sondern hat einen Stich in's Purpurrothe, welches besonders nach dem Trocknen merkbar ist, und von einem in seiner Weise metallischen

Glanze herrührt, der beim Drücken oder Reiben ganz metallisch, fast dem des Kupfers ähnlich, wird. Reibt man es zu Pulver, am liebsten mit einem ungefärbten Stoffe, so wird es wieder blau. Aus diesem Grunde zeigt der größere oder geringere Stich in's Purpurfarbene beim Indigo den verschiedenen Reichthum desselben an Blau.

Das Indigblau hat, in diesem gereinigten Zustande, folgende Eigenschaften: Es ist ohne Geschmack und Geruch, äußert durchaus keine Reactionen einer Säure oder Base, und gehört, hinsichtlich seiner chemischen Verwandtschaften, zu den indifferentesten Körpern. Auf einem Platinbleche an offner Luft gelinde erhitzt, giebt es einen schön purpurfarbenen Rauch, und, wenn die Hitze rasch verstärkt wird, schmilzt es, siedet, entzündet sich, und brennt mit heller Flamme und vielem Rauche, wobei es eine Kohle zurückläßt, die schwer verbrennt, ohne Rückstand. Der purpurfarbene Rauch ist gasförmiges Indigblau. Bringt man es in einen kleinen Destillationsapparat, den man mit der Luftpumpe in Verbindung setzt und luftleer macht, so füllt sich, wenn man die Retorte erhitzt, deren Kugel mit diesem Gase, und im Halso derselben schießt das Indigblau an, in glänzenden, schön purpurfarbenen, blättrigen Krystallen, aber dabei wird zugleich ein nicht unbedeutender Theil des Indigblau's zersetzt. Es wird kein bleibend gasförmiger Körper entwickelt, kein Wasser gebildet, und das Barometer der Luftpumpe ändert während der Operation seine Stellung Geschieht die Erhitzung langsam, so bleibt eine nicht. erdartige, glanzlose Kohle übrig. Geschieht dieselbe aber rasch, so ist die Kohle hernach halbgeschmolzen, porös und glänzend. Im letztern Falle erhält man eine große Menge Sublimat. Der Theil vom Indigblau, welcher zersetzt wird, veranlaßt die Entstehung einer geringen Menge eines braunen, ölartigen Körpers, welcher vor und auf den vordersten Theilen des Sublimats verdichtet wird. Das Indigblau verfliegt bei einer Temperatur, bei welcher Papier braun zu werden anfängt. Crum hat sie zu +290° bestimmt. Man muss bei der Sublimation nicht

suchen aus der rückständigen Kohle die letzte Portion Indigo auszutreiben, weil dadurch leicht ein Theil von dem schon Sublimirten eine neue Sublimation, mit Zersetzung und Hinterlassung von Kohle, erleiden kann. Man sprengt den Boden der Retorte ab, um die Kohle fortzuschaffen, und befreit das Sublimat durch Spühlen mit warmem Alkohol von dem flüchtigen Oele, was mehrere Male geschehen muß, bis der Alkohol farblos bleibt. Die erhaltenen Krystalle bilden Blätter, welche, wenn sie das Licht zurückwerfen, Metallschuppen von dunkler Purpurfarbe ähnlich sehen, und, wenn sie sehr dünn sind, beim Hindurchsehen blau erscheinen. Die größeren sind völlig undurchsichtig. Le Royer und Dumas geben an, daß sie vierseitige Prismen mit rectangulärer Basis bilden, und im Allgemeinen erhält man, bei der Sublimation in Gefäßen, zu denen die Luft Zugang hat, das Sublimat in Form von Nadeln, welche zuweilen eine Länge von mehreren Linien haben können. Ihr specifisches Gewicht ist, nach Crum, 1,35.

Die Sublimation des Indigblau's geht auch vor sich, wenn man den im Handel vorkommenden unreinen Indigo anwendet. Crum macht diese Sublimation zwischen den Deckeln zweier Platintiegel, deren Mitten höchstens 3 Zoll von einander stehen; er erhitzt den untern mit einer Weingeistlampe so lange, als noch ein Zischen gehört wird. Dann wird die Lampe fortgenommen und der obere Deckel abgehoben, welcher nun mit sublimirtem Indigblau überzogen ist, von dem Crum angiebt, 18 bis 20 Proc. des Indigo-Gewichts erhalten zu haben. Auch zwischen ein Paar flachen Uhrgläsern läßt sich die Sublimation vornehmen. Indels enthält das Sublimat, das man von gewöhnlichem Indigo bekommt, außer brenzlichem Oele, auch sublimirtes Indigroth und jenes weiße Sublimat, worin dieses verwandelt wird. Von diesem kann das Sublimat nur dadurch befreit werden, daß man es zerreibt und wiederholt mit Alkohol kocht.

Das brenzliche Oel, welches bei der Destillation des reinen Indigblau's gebildet wird, hat folgende Eigenschaften: Es ist dunkel brandgelb, fast starr, von einem schwachen, unangenehmen, tabaksartigen Geruche, und löst sich träge und mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol auf. Die Lösung, dem freiwilligen Verdunsten überlassen, setzt einen harzähnlichen Stoff ab, worin man, wenn das Indigblau mit Indigroth verunreinigt gewesen, einige dunklere, von dem letztern herrührende, Theile unterscheidet. Die Masse erhärtet an der Luft, wird harzartig und verliert den größten Theil ihres Geruchs. Je weniger das Indigblau völlig rein ist, desto mehr brenzliches Oel erhält man von demselben.

Daß das Indigblau, welches Stickstoff enthält, in Gasform bestehen kann, ist eine besonders merkwürdige Eigenschaft, welche gewöhnlich den stickstoffhaltigen Producten der organischen Natur nicht zukommt. Die Sublimirbarkeit desselben ist zuerst im Jahr 1789 von O'Brien in London bemerkt worden, und später, im Jahr 1800, von einem ungenannten schottischen Chemiker, welcher aber in diesen Krystallen einen andern Stoff, als den blauen Farbstoff des Indigo's, zu finden geglaubt hat. Chevreul giebt an, er habe bei seinen Versuchen zur Zerlegung des Waids, aus dessen Lösung ein Indigblau erhalten, das sich auf nassem Wege in krystallinischen Schuppen absetzte.

Das Indigblau ist unlöslich in Wasser. Siedender Alkohol färbt sich davon blau, wird aber gewöhnlich nach einiger Zeit farblos, nachdem er eine Spur von Indigblau abgesetzt hat. Es ist unlöslich in Aether, und, nach Crum, färben sich Oliven- und Terpenthinöl blau beim Kochen, lassen aber das Aufgelöste, was äußerst wenig ist, beim Erkalten wieder fallen. Weder verdünnte Säuren noch Alkalien lösen es auf. Man giebt zuweilen zum technischen Gebrauche die Vorschrift, den Indigo im kaustischen Kali aufzulösen. Allein diese Art Auflösung besteht darin, daß, nachdem das Kali das Indigbraun aufgelöst hat, der Farbstoff in der Flüssigkeit aufgeschlämmt wird, aus welcher er hernach in sehr langer Zeit nicht niedersinkt. Vom Chlor wird das Indigblau augenblicklich zerstört und rostgelb. Jod wirkt auf nassem Wege nicht darauf, wenn es aber in trockner Form mit ihm gemischt und erhitzt wird, so zerlegt es den Indigo. Mit Schwefel und Phosphor kann das Indigblau nicht vereinigt werden. Erhitzt man sie zusammen im luftleeren Raume, so sublimirt zuerst der Schwefel oder Phosphor und hernach das Indigblau, ohne daß sie anscheinend auf einander eingewirkt haben.

Alle Körper, welche eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, und welche in Berührung mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde das Indigblau treffen, oxydiren sich auf Kosten desselben und versetzen es in den farblosen Zustand, wobei es sich mit dem Alkali oder der alkalischen Erde verbindet und in Wasser löslich wird.

Von concentrirter Schwefelsäure, besonders von der rauchenden, wird das Indigblau augenblicklich aufgelöst, mit Wärmeentwickelung, aber ohne Entwickelung von schweflichter Säure. Das Indigblau wird hierbei auf eine eigenthümliche Weise verändert. Es behält zwar seine Farbe, die Lösung ist stark und rein blau, und theilt einer sehr großen Menge Wassers bedeutend Farbe mit; aber es hat sich nun ganz und gar in eine Saftfarbe verwandelt, deren Eigenschaften weiterhin beschrieben werden sollen.

Von Salpetersäure wird das Indigblau mit großer Leichtigkeit zersetzt, und giebt die eignen, sehr merkwürdigen Producte, welche man Indigsäure und Indigbitter genannt hat.

Die beiden merkwürdigen Zustände, in die das Indigblau, einerseits durch Reduction, und andrerseits durch Einwirkung der Schwefelsäure versetzt wird, verdienen hier zunächst beschrieben zu werden.

Der reducirte Indigo wird gebildet durch Einwirkung von schweflichtsauren und phosphorichtsauren Salzen, von Phosphor, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehreren Schwefelsalzen, besonders arsenicht senichtschweflige, von Zinnoxydulsalzen, Eisenoxydulsalzen, von den Feilspähnen von Zink, Eisen, Zinn, von Kaliumamalgam u. s. w. Dabei ist aber immer die Gegenwart eines freien Alkali's oder einer freien alkalischen Erde erforderlich, welche sich mit dem reducirten Indigo verbinden und ihn auflösen kann; ohne diesen Umstand findet keine Reaction statt. So z. B. versucht man vergebens, mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium, selbst im Minimo vom Schwefelgehalte, das Indigblau zu reduciren; denn das Product der Oxydation wird ein neutrales schwefelsaures Salz, ohne Ueberschufs an Basis, welche das Reducirte aufnehmen kann. Diese Reduction geschieht folglich dem hauptsächlichsten Theile nach durch die Verwandtschaft des reducirten Indigo's zu der anwesenden freien Salzbase. Die Reduction geschieht, bei Gegenwart von Alkali, nicht bloß durch die eben aufgezählten unorganischen Stoffe, sondern auch, wie bekannt, durch organische Stoffe, die in Gährung begriffen sind. Nur ein einziger Fall ist bekannt, wo die Reduction in einer sauern Flüssigkeit statt findet. Diels geschieht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit dem 3 oder 4 fachen ihres Volums Alkohol mischt und mit dieser Mischung das Indigblau in einem bedeckten Gefäße digerirt. Man erhält dann eine Auflösung, welche von der Luft im Gefäße blau wird und sich so erhält, welche aber hernach, mit Wasser verdünnt, zuerst grün, und dann blau wird, wobei sich ein wenig wiederhergestelltes Indigblau niederschlägt und die Flüssigkeit farblos wird. Die Reduction geschieht hier durch Aetherbildung.

Ich habe schon angegeben, wie, bei Ueberschuß von Alkali, die Reduction des Indigblau's bewerkstelligt wird. Setzt man dem erhitzten Gemenge von Indigblau und Kalkhydrat schwefelsaures Eisenoxydul in kleinen Portionen hinzu, schüttelt das Gemenge um, und läst es zwischen jedem Zusatze einige Minuten stehen, so kommt man endlich zu einem Punkte, wo die ganze Masse gelb oder brandgelb ist. Dann ist alles Indigblau reducirt und alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt. Setzt man 45

III.

hat folglich nicht den Charakter einer Säure. Er ist unlöslich in Wasser; die Flüssigkeit, aus der er sich niederschlägt, giebt, wenn sie abgedunstet wird, keine Spur von Indigblau. Er wird sowohl von Alkohol, als von Aether mit gelber Farbe gelöst. Die in diese Flüssigkeit eingeschlossene atmosphärische Luft erzeugt wieder eine Portion Indigblau, welche sich absetzt. Die alkoholische Lösung trübt sich an der Luft und setzt Indigblau als ein zartes und leicht niedersinkendes Pulver ab. Auf dieser Löslichkeit in Alkohol beruht die Möglichkeit der Reduction, mittelst einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol. Die ätherische Lösung läßt lange Zeit nichts fallen, wird grün, fängt an in's Purpurfarbne zu schielen, setzt aber nicht eher Indigblau ab, als bis ein groser Theil des Aethers verdunstet ist, wo es in purpurfarbnen, glänzenden, dem Ansehen nach krystallinischen Schuppen zurückbleibt.

Wenn man frisch gefällten reducirten Indigo mit lufthaltigem Wasser vermischt, so wird er augenblicklich blau, und, den früheren Angaben zuwider, hindert die Gegenwart von Säure das Blauwerden nicht im mindesten. Setzt man ihn, ausgewaschen, aber noch feucht, einige Stunden lang dem Zutritte der Luft aus, so daß er nicht trocknen kann, so wird er durch und durch purpurfarben. In trocknem Zustande oxydirt er sich weit langsamer; erst nach einigen Tagen ist er völlig blau geworden. Nach dem Trocknen wird er anfänglich hellblau, aber nicht grün, und zuletzt wird er tief dunkelblau, aber nicht purpurfarben. Er kann nicht in zugepfropften Flaschen aufbewahrt werden, weil er in seine Poren hinreichende Luft einschliefst, um blau zu werden. Wird er in ein Glasrohr eingestampft, welches man alsdann zuschmilzt, so bläuet sich dennoch ein bedeutender Theil von ihm auf Kosten der Luft, die zugleich eingeschlossen wird. Erhitzt man trocknen reducirten Indigo an offner Luft, bei einer sehr behutsam verstärkten Huze, so kommt ein Punkt, wo die ganze Masse' in einem Augenblick dunkel und purpurfarben wird, und diels ist ganz dem Anlaufen

eines Metallpulvers ähnlich. Es ist eine wirkliche Verbrennung zu Indigblau. Er wird darauf bei der geringsten Zusammendrückung metallisch glänzend, und wenn man die Temperatur noch etwas mehr erhöht, bildet sich ein purpurfarbenes Gas von sublimirtem Indigblau. Erhitzt man ihn im luftleeren Raume, so wird er zerlegt, ein wenig Wasser abgeschieden, von dem es ungewiß ist, ob es neugebildet oder nur entbunden worden, eine Portion Indigblau wird sublimirt und Kohle bleibt reichlich zurück. Ein bleibendes Gas wird nicht entwickelt; das Barometer der Luftpumpe bleibt unverändert.

Der reducirte Indigo scheint sich nicht mit verdünnten Säuren zu verbinden. Von concentrirter, rauchender Schwefelsäure wird er augenblicklich mit so dunkler Purpurfarbe aufgelöst, daß die Lösung nur in dünnen Schichten durchscheinend ist. Verdünnt ist sie blau. Er scheint dabei eine Portion Schwefelsäure zu reduciren, vielleicht zu Unterschwefelsäure, und verwandelt sich in lösliches Indigblau. Von Salpetersäure wird er zuerst weiß niedergeschlagen, aber ein geringer Ueberschuß von Salpetersäure färbt das Gefällte augenblicklich blau und ein größerer Zusatz zerstört auch diesen.

Dagegen verbindet er sich sehr begierig mit Salzbasen. Er wird sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien, als auch von den Hydraten der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, gelöst, mit reingelber Farbe, wenn die Flüssigkeit kalt ist, und mit brandgelber, wenn sie warm oder sehr concentrirt ist. Die Auflösung desselben in Ammoniak ist nicht selten grün, weil sie zugleich Indigblau auflöst oder einiges eingemengt enthält. Diese Lösungen wirken augenblicklich auf die Luft und erzeugen wiederum Indigblau. Betrachtet man eine solche Lösung genau, so sieht man, daß sie, zunächst unter der blaugewordenen Oberfläche, eine dunklere brandgelbe bis rothe Farbe annimmt, die allmählich in's Blaue übergeht. Wenn die Flüssigkeit einen reducirenden Stoff aufgelöst enthält, z. B. eine Schwefelbasis oder ein Schwefelsalz, ein phosphorichtsaures Salz, Zinnoxydul und dergleichen, so wird das gefällte Blau in einigen Augenblicken reducirt, aber immer beginnt der Einfluß der Luft in dem Berührungspunkte mit Wiederbildung von Blau.

Ich babe nicht eine von diesen Verbindungen rein in trockner Form erhalten können. Während der Verdunstung im luftleeren Raume werden sie hinreichend blau, um ihr rechtes Ansehen zu verstecken, und, da sie sich in Alkohol lösen, so können sie damit nicht gefällt werden.

Die Kalkerde giebt mit reducirtem Indigo zwei Verbindungen. a) Die eine, gerade gesättigt mit reducirtem Indigo, ist löslich in Wasser, und in trockner Form unbekannt, aber b) die andere, mit Ueberschuß an Kalkerde, ist unlöslich und citronengelb. Sie bildet sich, bei der Reduction, durch den Ueberschuß von Kalkerde, den man hinzugesetzt hat, und fällt am leichtesten zu Boden, so dals man den neugebildeten Gyps und das Eisenoxyd abschlämmen kann. Sie wird auch erhalten, wenn man Kalkhydrat mit der löslichen Verbindung digerirt. Sie ist in geringem Grade in luftfreiem Wasser löslich, und dieses färbt sich dadurch schwach gelb. An der Luft wird sie zuerst grün und hernach hellblau, weil der Ueberschuß der Base die Farbe schwächt. - Auch mit Talkerde giebt der reducirte Indigo eine lösliche Verbindung, welche jedoch weit mehr Wasser zu ihrer Auflösung, als die Kalkverbindung gebraucht, und deshalb zum Theil mit weißer Farbe gefällt wird, wenn Krystalle von schwefelsaurer Talkerde in eine Auflösung von reducirtem Indigo gelegt werden. Ein anderer Theil bleibt in der Auflösung und färbt die Flüssigkeit gelb. Beide werden blau an der Luft.

Mit anderen Basen läßt sich der reducirte Indigo verbinden, wenn man ein krystallisirtes Salz in eine klare, möglichst gesättigte Auflösung von reducirtem Indigo legt, mit dieser eine Flasche gänzlich füllt, und sie, nach Einlegung des Salzes, luftdicht verschließt und umschüttelt. Die Thonerde giebt eine weiße Verbindung, welche auf

dem Filtrirpapiere augenblicklich blau wird, und, nach dem Trocknen, ein schön dunkelblaues Pulver giebt, welches im Sonnenlichte Himmert, gleich als wenn es voll kleiner krystallinischer Theilchen wäre. Auf einem Platinbleche erhitzt, wird daraus, mit einer sehr bemerkenswerthen Leichtigkeit, Indigblau sublimirt, und es bleibt eine hellgraue Erde zurück, die im Glühen sogleich weils gebrannt wird. Im Allgemeinen werden alle diese Verbindungen des reducirten Indigo's mit Basen weit schneller blau an der Luft, als derselbe für sich, was von dem zertheilten Zustande herzurühren scheint, worin sich dessen Theile befinden. Die Salze von Eisenoxydul, Zinnoxydul und Bleioxydul fällen weiße Verbindungen, welche ebenfalls an der Luft sogleich blau werden. Die mit Eisenoxydul giebt kein Indigblau bei der Sublimation; die mit Bleioxyd, welche etwas krystallinisch ist, wird mit einer gelinden Verpuffung zersetzt, wobei die Theile umhergeworfen werden und Blei reducirt wird; die mit Zinnoxydul giebt Indigblau bei der Sublimation. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd fällt eine schwarzbraune Verbindung, welche sich in der Flüssigkeit nicht verändert, so lange nicht aller reducirte Indigo ausgefällt wird. Kommt aber ein Ueberschufs vom Oxydsalze hinzu, so verwandelt sich dieses sogleich in Oxydulsalz, und der braune Niederschlag wird blau. Salze von Kobaltoxyd und Manganoxydul geben grüne Niederschläge. Der erstere von diesen ist grasgrün, der letztere dagegen schmutziggrün, vielleicht durch etwas eingemengtes Manganoxydsalz. Keins von beiden giebt nach dem Trocknen Indigblau bei der Sublimation. Salpetersaures Silberoxyd fällt eine anfangs durchscheinende braune, späterhin schwarze Verbindung, welche sich an der Luft nicht verändert. Erhitzt giebt sie eine Spur von Verpuffung, es wird Indigblau sublimirt und metallisches Silber bleibt zurück. Salze von Kupferoxyd stellen, nach einer lange bekannten Erfahrung, Indigblau augenblicklich wieder her. Wenn noch eine Salzbase zugegen ist, so wird das Kupferoxyd in Oxydul verwandelt; hat man aber eine Säure, besonders Schwefelsäure, in Ueberschuls hinzugesetzt, so wird es zu Metall reducirt. In beiden Fällen ist das gefällte Indigblau innig damit gemengt.

Man bat auf mehrfache Art die Veränderung erklärt, welche der Indigo bei der Reduction erleidet. Giobert glaubte, dass der lösliche Körper, welcher sich bei derselben bildet, beim Blauwerden Kohle verlöre, die an der Luft oxydirt werde. Döbereiner und nach ihm Chevreul betrachten den reducirten Indigo als eine durch Zersetzung von Wasser entstandene Verbindung von Wasserstoff mit Indigblau, so dass also das Blauwerden desselben an der Luft nur in einer Reoxydation des Wasserstoffs zu Wasser besteht. Diese Veränderung wäre also analog der Bildung der Wasserstoffsäuren von Salzbildern, weshalb auch Döbereiner glaubt, daß der reducirte Indigo sauer sei, und ihn Isatinsäure nennt. Aber diese Erklärung stützt sich auf keine Thatsache. Es ist nicht bekannt, daß es einen Salzbilder gebe, der Sauerstoff enthalte, und überdiels hat das Indigblau nicht die geringste Analogie mit einem der Salzbilder. Mehr übereinstimmend mit dem scheinbaren Verlaufe ist, daß der reducirte Indigo dasselbe Radikal enthalte, wie der blaue, aber verbunden mit einer geringern Menge Sauerstoff; in diesem Falle würde das Indigblau sich gleich verhalten dem Wasserstoffsuperoxyde, welches durch anwesende Sauren vor der Reduction geschützt, hingegen durch Alkalien darin befördert wird.

Bekanntlich findet sich das Indigblau in den Pflanzen nicht fertig, sondern es bildet sich erst aus der Infusion der Pflanze durch den Zutritt der Luft. Es ist daher wahrscheinlich, daß es darin als reducirter Indigo enthalten sei; dieser aber ist in Säuren unauflöslich und bedarf zur Auflösung nothwendig einer Basis, während dagegen die Infusion der Indigopflanze immer das Lackmuspapier röthet. Es bleibt uns daher noch zu erforschen übrig, in welcher Art von auflöslichem Zustand der Stoff, woraus das Indigblau entsteht, in dieser Infusion enthalten sei.

Auflösliches Indigblau. Die Geschichte dieses

Stoffes und seine Bildung gehören, nach dem Plane des Lehrbuches, eigentlich zu dem Capitel über die durch Einwirkung von Säuren entstehende Veränderung der Pflanzenstoffe, worüber ich später reden werde; aber sie stehen in so unmittelbarem Zusammenhang mit der Lehre dieses Farbstoffs, daß er hier abgehandelt werden muß. Ich erwähnte oben, daß das auflösliche Indigblau ein Product von der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf unauflösliches Indigblau ist. Ich muß dabei zum Voraus erwähnen, dals wenn Pflanzenstoffe in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, ein mehr oder weniger großer Theil der Schwefelsäure eine Zersetzung erleidet und in Unterschwefelsäure umgewandelt wird, welche letztere die Eigenschaft hat, sich mit einer Menge organischer Stoffe zu verbinden, auf solche Weise, daß, wenn man sie mit einer Basis sättigt, der organische Stoff nicht abgesondert, sondern mit dem Salze verbunden bleibt, welches dadurch in seinem Charakter ganz und gar von dem reinen Salze abweicht. Von gleicher Art ist die Wirkung des Indigblau's auf concentrirte Schwefelsäure, und bei derselben werden mehrere chemisch merkwürdige Stoffe erzeugt, deren wahre Natur unmöglich eher ermittelt werden kann, als bis deren Verhalten zur Unterschwefelsäure bekannt geworden ist. Alle Resultate, welche ich weiterhin anführe, gelten nur für Auflösungen von Indigblau, welches, nach vorhergegangener Auskochung mit Säure, Alkali und Alkohol, entweder durch Reduction oder durch Sublimation gereinigt ist. Die Auflösung des gewöhnlichen Indigo's enthält mehrere fremde Stoffe, welche das Resultat in mehrerer Hinsicht abändern.

Wenn gereinigtes Indigblau mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet es sich rasch mit ihr; es wird Wärme entwickelt, schweflichtsaures Gas aber nicht, und dieses geschieht auch, wenn man in Indigblau den Dampf condensirt, welchen Nordhäuser Schwefelsäure bei der Destillation entwickelt. In diesem Falle wird, nach Döbereiner, eine prächtig purpurrothe, in den Kanten durchsichtige Flüssigkeit gebildet, welche in

der Kälte zu einer carmoisinrothen Masse erstarrt, an der Luft raucht und in Wasser, ohne Rückstand, mit tief dunkelblauer Farbe gelöst wird. Die Lösung von einem Theile Indigblau in 6 Th. rauchender Schwefelsäure färbt 500,000 Mal so viel Wasser deutlich blau. Die Menge der Schwefelsäure, welche es zur Auflösung gebraucht, hängt von der Concentration und von der Temperatur ab. Eine mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Indigblau nicht, und die rauchende Säure löst um so mehr, je reicher sie ist an wasserfreier Säure. Die englische Schwefelsäure löst das Indigblau nur, wenn sie auf dem höchsten Grade ihrer Concentration ist, und auch dann braucht man fast ein halb Mal so viel, als von der rauchenden Schwefelsäure. Die Mischung erträgt +100° Temperatur, ohne zersetzt zu werden, und die Lösung geschieht in der Wärme weit vollständiger, als in der gewöhnlichen Temperatur der Luft.

Die gebildete Lösung besteht nun aus: a) einer Verbindung des löslichen Indigblau's mit Schwefelsäure, b) einer Verbindung desselben mit Unterschwefelsäure, und c) einer Verbindung des Indigblau's, in einer ganz eigenthümlichen Umänderung, die ich Indigpurpur nennen will, mit Schwefelsäure, insgesammt aufgelöst in einem Ueberschusse der hinzugesetzten Schwefelsäure. - Ob das Blau in diesen beiden Säuren unverändertes Indigblau sei, das nur durch Einwirkung der Säuren aus seinem indifferenten und unlöslichen Zustande gebracht worden, aufähnliche Art, wie geglühte Zirkonerde, durch eine gleiche Behandlung in den löslichen Zustand zurückgeht, oder ob, bei der Bildung von Unterschwefelsäure, das unlösliche Indigblau seine Zusammensetzung ändere, - ist noch nicht durch Versuche ausgemacht. Das lösliche Indigblau hat so durchaus den Farbenton des unlöslichen und dessen Eigenschaft der Reducirbarkeit und Wiederoxydirbarkeit behalten, daß man leicht zu der Vermuthung geführt werden muß: die Zusammensetzung desselben sei unverändert geblieben, und die Bildung der

Unterschwefelsäure auf Kosten einer Portion Indigblau geschehen, welche zur gleichzeitigen Bildung eines andern Stoffes Veranlassung gegeben habe. — Ich will die Verbindung des Farbstoffs mit diesen Säuren Indigblau-Schwefelsäure und Indigblau-Unterschwefelsäure nennen.

Die relativen Mengen, worin diese drei neuen Bestandtheile der sauern Auflösung gebildet werden, sind veränderlich. Je rauchender die Säure ist, desto größer ist das Verhältniß, worin die blaue Unterschwefelsäure gegen die blaue Schwefelsäure gebildet wird. Ein Ueberschuß von freier Schwefelsäure treibt die Unterschwefelsäure nicht aus ihrer Verbindung mit dem Farbstoffe, dagegen erhält man dann weniger Indigpurpur. Englische Schwefelsäure giebt mehr blaue Schwefelsäure, als die Nordhäuser; dagegen läßt, wenn man die Lösungen beider in Wasser filtrirt, die Nordhäuser selten einen Rückstand auf dem Filtrum, während die englische gewöhnlich eine mehr oder weniger beträchtliche Portion zurückläßt, die Indigpurpur ist. Diese Bestandtheile lassen sich am bequemsten auf folgende Weise scheiden.

Die Lösung in Schwefelsäure wird mit dem 30 bis 50 fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und filtrirt, Das, was auf dem Filtrum bleibt, ist Indigpurpur; das Waschwasser desselben wird von der Lösung gesondert, aufgesammelt und auf die weiterhin anzuführende Art verwandt. Die Lösung digerirt man in gelinder Wärme mit Wolle oder Flanell, welche Stoffe zuvor mit Seife und dann mit Wasser, das Too kohlensaures Natron enthält, gewaschen sind, um sie von allen fremden Stoffen zu befreien. Nachdem alles Alkali ausgespühlt worden ist, legt man die Wolle oder das Wollenzeug in die blaue Flüssigkeit. Die Wolle verbindet sich allmählich mit den beiden blauen Säuren und färbt sich tief dunkelblau. Darauf nimmt man sie heraus, läßt sie austraufen und legt neue Wolle hinein, die man digerirt, bis die Flüssigkeit nichts mehr von ihrer Farbe verliert. Alsdann bleibt in dieser die freie Schwefelsäure, und, von dem durch Reduction gereinigten Indigo herrührend, zugleich ein wenig Salzsäure und Pflanzenleim zurück.

Die blaue Wolle wäscht man mit reinem Wasser, so lange, bis dieses nicht im geringsten mehr sauer wird, drückt sie aus und digerirt sie alsdann mit Wasser, dem man ein wenig kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt hat. Die blauen Säuren verlassen dann die Wolle, um sich mit dem Ammoniak zu verbinden, und die Flüssigkeit färbt sich tief und schön dunkelblau. Man giefst sie ab und laugt die Wolle mit destillirtem Wasser aus, so lange diels noch gefärbt wird. Behält die Wolle noch eine dunkelblaue Farbe, während sich das Wasser nur unbedeutend färbt, so setzt man kohlensaures Ammoniak hinzu und digerirt abermals. Am Ende hält die Wolle nur eine geringe Spur von Blau zurück, welches man, was sich aber nicht der Mühe lohnt, mit concentrirtem Ammoniak ausziehen kann. Die blaue Flüssigkeit wird bei +60° zur Trockne verdunstet, und alsdann mit Alkohol von 0,833 übergossen, welcher das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak auflöst, und das entsprechende blaue schwefelsaure Salz ungelöst zurückläßt.

Die Indigblau-Schwefelsäure erhält man, wenn man das letztgenannte Salz in Wasser auflöst und mit essigsaurem Bleioxyde fällt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Indigo-Bleioxyd entsteht, den man auf ein Filtrum bringt. Das Durchgehende ist gewöhnlich noch blau von etwas aufgelöstem Indigpurpur. Das gewaschene blaue Bleisalz wird in Wasser eingerührt, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; man erhält eine gelbe oder beinahe farblose Flüssigkeit, welche aus Schwefelsäure, verbunden mit reducirtem und nach Filtration an der Luft blau werdenden Indigo, besteht, und, bei höchstens + 50° getrocknet, eine schwarzblaue, feste Masse zurückläßt, welche die Indigblau-Schwefelsäure ist. Sie wird feucht an der Luft, und löst sich in Wasser mit schön dunkelblauer Farbe. Sie löst sich auch in Alkohol. Sie hat einen eignen, angenehmen Geruch, ähnlich dem,

wenn sich die Lösung des reducirten unlöslichen Indigblau's an der Luft oxydirt. Sie schmeckt sauer und zugleich zusammenziehend.

Indigblau-Unterschwefelsäure erhält man, wenn man die Lösung des blauen unterschwefelsauren Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyde in Alkohol vermischt; es fällt dabei ein blaues Bleisalz nieder, das, nach einer ähnlichen Behandlung wie die beim schwefelsauren, eine erst reducirte gelbe und später blaue Unterschwefelsäure giebt. Die alkoholische Lösung, welche keinen Niederschlag mehr mit Bleizucker giebt, ist noch blau, und giebt, mit etwas Ammoniak versetzt, einen neuen Niederschlag von basisch unterschwefelsaurem Indigo-Bleioxyd, wovon man die Säure ebenfalls erhält, wenn man ihn durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man kann auch die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes abdunsten, in Wasser lösen, mit basisch essigsaurem Bleioxyde fällen, und den Niederschlag, nachdem man ihn gut ausgewaschen hat, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen; aber in diesem Falle muß man das Bleisalz in die blaue Lösung eintröpfeln. Im Anfange wird nichts gefällt. Sobald indels die Farbe ausgefällt ist, hört man mit dem Zusetzen des basischen Salzes auf. weil durch einen Ueberschufs desselben die Farbe sich in's Grüne zieht, besonders wenn sie nicht aus reinem Indigblau bereitet worden ist. Die abgedunstete Indigblauunterschwefelsäure wird an den Rändern völlig trocken, in der Mitte aber bleibt sie weich und wird an der Luft ein wenig feucht. Ob dieses von zwei verschiedenen Sättigungsgraden mit Farbstoff herrühre, lasse ich dahin ge-Sie schmeckt sauer und verhält sich im Uebrigen stellt. wie die blaue Schwefelsäure. Bei der Bereitung, sowohl der vorhergehenden als auch dieser Säure, muß man sich hüten, die Mischung eher zu filtriren, als bis aller Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit blau geworden ist; weil, wenn man die reducirte Flüssigkeit filtrirt, ein Theil der ihres Farbstoffs beraubten Säure durch das Filtrum geht, und alsdann beim Auswaschen der abgeschiedene Farbstoff, welcher nun außer Verbindung mit der Säure ist, wieder oxydirt und aufgelöst wird.

Diese Verbindungen der beiden Schwefelsäuren mit löslichem Indigblau haben den Namen: schwefelsaurer Indigo, erhalten, und gewiß ist der Farbstoff hier Basis gegen die Säure. Er weicht indels von der Aehnlichkeit im Verhalten mit Basen darin ab, daß er nicht von diesen aus der Verbindung getrieben wird, sondern darin zurückbleibt, gleich als wenn das Blau in der Verbindung mit Säure eine eigne Säure von bestimmtem Charakter ausmachte. Diels hat Anlaß zu den Namen gegeben, welche ich diesen blauen Verbindungen beigelegt habe, und welche sie mehr als saure Körper, wie als Salze bezeichnen.

Wenn man die blauen Säuren, nach dem Eintrocknen, im Destillationsgefäße erhitzt, so werden sie zersetzt; aus beiden entwickelt sich schweflichte Säure, und schweflichtsaures Ammoniak, nebst vielem Wasser und einer ge. ringen, sich nur durch den Geruch verrathenden Spur von flüchtigem Oele. Das sublimirte schweflichtsaure Salz wird blau, wenn man es in Wasser löst, wahrscheinlich mehr durch mechanisch fortgerissenes, als durch sublimirtes, lösliches Indigblau; denn kein farbiges Gas und kein sublimirtes unlösliches Indigblau zeigt sich je, wenn man die blaue Schwefelsäure zuvor mit einer feuerfesten Basis sättigt und das blaue Salz im luftleeren Raume erhitzt. Dabei entwickelt sich wenig oder gar kein Gas, eine Spur von einem sublimirten Ammoniaksalze, Wasser und ein wenig brenzliches Oel. Die blauen Säuren hinterlassen eine Kohle, welche schwer und ohne einen Rückstand verbrennt.

Beide blauen Säuren verbinden sich mit Salzbasen zu eignen Salzen, von welchen ich einige ihrem Charakter nach untersucht habe und weiterhin beschreiben werde. Wenn man in eine Lösung einer dieser mit Farbstoff gesättigten Säuren, Feilspähne von Zink oder Eisen legt, so wird das Metall auf Kosten des blauen Farbstoffs oxydirt, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt, und man erhält eine blaue, oder, bei Ueberschuß von Säure, eine farblose oder gelbliche Auflösung, die ein Zink- oder Eisensalz enthält, verbunden mit reducirtem löslichen Indigo, der augenblicklich blau wird, wenn die Flüssigkeit mit Luft oder Sauerstoffgas zusammentrifft. Er ist das empfindlichste aller Reagentien auf Sauerstoffgas bei Versuchen mit Gasarten.

Auch von Schwefelwasserstoffgas wird das Blau in diesen Säuren reducirt, weshalb man eine gelbe Auflösung erhält, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffgas ans ihrer Verbindung mit Blei abscheidet. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung der blauen Säure, so wird in mehreren Stunden ihre Farbe nicht geändert: wenn man aber dann die Flüssigkeit bis ungefähr + 50° und darüber erhitzt, so wird sie reducirt, es scheidet sich Schwefel aus dem Gase ab und die blaue Farbe verschwindet. Ein Ueberschufs von freier Säure hindert sehr bedeutend die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases. Wenn man eine reducirte saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, damit sie bei Berührung der Luft nicht sogleich blau werde, zugleich mit schwach befeuchteter Pottasche in den Recipienten einer Luftpumpe bringt und die Luft auspumpt, so verdunstet sie zu einer dunkelgelben, zähen Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und erst schmutzig-grün und dann blau wird. Auch Zinnchlorür reducirt die blaue Farbe dieser Säuren, wenn man die Mischung erwärmt.

Die Verbindung, welche die blauen Säuren mit der Wolle, die dabei gefärbt wird, eingehen, hat in sofern Analogie mit den Salzen, daß die Wolle aus dieser Verbindung durch Salzbasen abgeschieden wird, ohne daß sie im Stande ist, diese von den blauen Säuren zu trennen. Deshalb wird die Wolle in einer blauen Auflösung, die mit einer Salzbasis gesättigt ist, nicht gefärbt, wie lange man sie auch mit derselben digerirt. Wenn man aber eine Säure, selbst eine der schwächeren, z. B. Essigsäure, hinzusetzt, so wird die Wolle gefärbt, die Essigsäure verbindet sich mit der Basis in der Flüssigkeit, und die blauen Schwefelsäuren vereinigen sich mit der Wolle. Durch Kochen mit Wasser, und auch mit Alkohol, kann eine Portion von den beiden blauen Säuren aus der Wolle gezogen werden.

Eine ähnliche Verwandtschaft, wie zur Wolle, haben diese blauen Säuren auch zur gut ausgebrannten Pflanzenkohle, oder noch mehr zur Blutlaugenkohle. Digerirt man die saure Auflösung in Schwefelsäure mit Blutlaugenkohle, so verliert sie ihre Farbe, und die ungefärbte Säure bleibt allein in der Flüssigkeit. Die Kohle kann durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dieser Säure befreit werden, und alsdann lassen sich die blauen Säuren mit kohlensaurem Alkali ausziehen. Setzt man dann eine freie Säure hinzu, so verbindet sich diese mit dem Alkali, und die blauen Säuren werden wieder von der Kohle aufgenommen.

Blaue schwefelsaure und unterschwefelsaure Salze. Diese Salze erhält man auf mehrere Arten. Am reinsten und besten erhält man sie, wenn man jede der Säuren für sich mit der erforderlichen Basis sättigt. Sie sind nicht als Doppelsalze anzusehen. Der Farbstoff nimmt keinen Theil der Säure auf, sondern ist in dem Salze ungefähr so enthalten, wie Krystallwasser in wasserhaltigen Salzen. Dass dem so ist, ersieht man leicht daraus, dass, wenn man das blaue schwefelsaure Barytsalz durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt, und die Flüssigkeit alsdann verdünnt und filtrirt, sie nicht von Chlorbaryum gefällt wird, welches nothwendig geschehen müßste, wonn das Salz eine Verbindung von schwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Indigblau wäre. Ob der Farbstoff in allen blauen Salzen in demselben bestimmten Verhältnisse zur Säure stehe, habe ich nicht mit Sicherheit ausmachen können; aber es scheint der Fall zu sein. Fällt man eine Auflösung von dem, durch Sättigung der gemischten sauren blauen Lösung mit Kali erhaltenen, schwefelsauren Kali mit essigsaurem Blei, so erhält man oft eine blaue Flüs-

## Blane schwefelsaure u. unterschwefels. Salze. 715

Flüssigkeit, welche durch einen weitern Zusatz von Bleisalz nicht gefällt wird. Es sieht also aus, als wäre hier ein Theil des Farbstoffs aus dem Bleisalze abgeschieden und dem essigsauren Kali überlassen; wenn man aber den Ueberschuß des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas fällt, und die Flüssigkeit, nach der Reoxydation, verdunstet, so wird sie purpurroth, zum Beweise, dass diese blaue Farbe vom Indigpurpur herrührt. - Die Auflösung dieser Salze ist beim Hindurchsehen roth, wenn man sie gegen die Sonne oder das Licht einer Kerze betrachtet. Von ein wenig eingemengtem Präcipitat verschwindet diese. Ebenso durch einen einzigen Tropfen einer Lösung von einem Kupfersalze, sogar von einem Zinksalze, von welchem jedoch eine größere Menge erforderlich ist. Freie Säure stellt das Roth wieder her. Im Wiederscheine behält die Flüssigkeit ihr Ansehen ganz unverändert.

Der blaue Farbstoff in den Salzen wird noch leichter, als in den Säuren reducirt, und am allerleichtesten, wenn ein Ueberschufs von Basis hinzukommt. Dann scheidet er sich von dem Salze ab, und stellt im reducirten Zustande einen elektronegativen Körper gegen die überschüssige Basis vor, welcher durch Oxydation wieder in Blau übergeht. Bei überschüssiger Basis wird das lösliche Blau von allen Stoffen reducirt, welche das unlösliche reduciren. Am besten sieht man die Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Reduction, je nachdem die Flüssigkeit neutral oder alkalisch ist, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul als Reductionsmittel anwendet. Dieses Salz kann man in einer neutralen blauen Flüssigkeit auflösen und damit erbitzen, ohne dass sie reducirt wird. Man kann einen großen Theil des Eisenoxyduls mit einem Alkali niederschlagen, ohne daß die Flüssigkeit ihre Farbe verliert, aber sobald alles Oxydul gefällt ist, und ein Ueberschufs von Alkali hinzukommt, geschieht die Reduction augenblicklich. Setzt man nun eine freie Säure hinzu, welche das Gefällte wieder auflöst, so wird die Flüssigkeit bald blau. Vermischt man die Lösung eines Indigblau-Salzes mit einer Lösung von Schwefelkalium III. 46

oder Schwefelcalcium im Maximum (Hepar), so wird augenblicklich Schwefel gefällt, und eine Portion der Hepar, auf Kosten der blauen Farbe, in schwefelsaures Salz verwandelt. Schwefelcalcium im Minimum reducirt die Farbe auch und verwandelt sich in Gyps, aber ohne Fällung von Schwefel. Alle diese reducirten Flüssigkeiten werden an der Luft sehr rasch blau, wenn sie nicht den reducirenden Stoff aufgelöst enthalten, z. B. wenn die Reduction mit Eisenvitriol und Kalk geschieht; wenn aber ein Ueberschuß des reducirenden Stoffs in der Flüssigkeit gelöst ist, so wird sie nur an der Oberfläche blau, oder, wenn man Luft hineinbläst, durch und durch; nach einer Weile reducirt sie sich aber wieder und wird gelb. Läßt man sie an offner Luft stehen, so ist die Oberfläche beständig blau, bis zur Tiefe einer halben Linie, welches, wenn das Reductionsmittel anfängt, völlig oxydirt zu werden, sich allmählich nach unten fortpflanzt. Wenn eine Mischung eines blauen Salzes mit Zinnchlorür der Luft überlassen wird, so fällt daraus allmählich ein weißes Pulver, welches Zinnoxyd ist, mit reducirtem Farbestoffe, der aber zugleich eine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten hat, und an der Luft nur grün wird. Die Farbe dieser reducirten Auflösungen ist von verschiedener Nüance. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so ist sie so blafsgelb, dafs sie, im verdünnten Zustande, beinahe farblos erscheint. Die neutralen Lösungen werden gelb, und die, welche einen Ueberschuß an Basis haben, werden brandgelb. Die Auflösungen von Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzen stellen die blaue Farbe augenblicklich wieder her, und das Metallsalz geht in Oxydulsalz über. Wird die Auflösung eines reducirten Salzes im luftleeren Raume verdunstet, so hinterläßt sie einen trocknen dunklen Rückstand, welcher, gerieben, dunkelgelb, und, auf mehrere Tage der Luft ausgesetzt, blau wird.

Die blauen Salze schmecken schwach salzig, aber stark nach Indigo. Je nach den Säuren haben sie verschiedenartige Eigenschaften, obgleich sie im Ganzen große Aehnlichkeit mit einander besitzen. Die schwefelsauren Salze

### Blaue schwefelsaure u. unterschwefels. Salze. 717

mit alkalischer Basis werden aus ihrer Lösung zum großen Theile von der Basis des ungefärbten schwefelsauren Salzes gefällt, oder sogar von anderen Salzen, und sie sind schwach oder gar nicht in Alkohol von 0,84 löslich. Die unterschwefelsauren Salze der nämlichen Basen werden nur höchst unbedeutend von dem ungefärbten Salze oder von anderen Salzen gefällt, und lösen sich in Alkohol von 0,84. Die blauen schwefelsauren Salze mit feuerfestem Alkali oder Erde zur Basis schmelzen nicht, geben Wasser, ertragen starke Hitze, ohne daß das Blau in ihnen zersetzt wird, geben endlich Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures, Cyanammonium, schwache Spur von flüchtigem Oele, und endlich bildet sich Kohlensäure, und die Basis bleibt geschwefelt zurück. Das Ammoniaksalz schmilzt und schwillt auf wie Borax, erträgt starke Hitze, ohne zersetzt zu werden, und obgleich die Masse kohlig aussieht, löst sie sich doch hernach oft zu einer blauen Flüssigkeit auf. Es wird schweflichtsaures Ammoniak sublimirt. Blaue unterschwefelsaure Salze gaben bei recht gelinder Hitze schweflichtsaures Gas. Der blaue Farbstoff bleibt dabei unzerstört; in einer höheren Temperatur verändert er sich und wird grün, welches man indels erst nach der Wiederauflösung bemerkt, und endlich sublimirt sich schweflichtsaures Ammoniak, und bei stärkerer Hitze bleibt die Basis geschwefelt zurück. Beide Klassen von Salzen, im Zustande der Reinheit, lassen, nach dem Verdunsten zur Trockne, nichtkrystallisirte Massen zurück, welche einen starken, fast metallischen Kupferglanz besitzen, der den des unlöslichen Indigblau's übertrifft.

Indigblau-schwefelsaures Kali erhält man, wenn man die blaue Wolle mit etwas kohlensaurem Kali auszieht, und die verdunstete Salzlösung mit Weingeist vom unterschwefelsauren Salze befreit, auch hernach mit Essigsäure und Alkohol vom kohlensauren Kali, falls es im Ueberschusse zugesetzt gewesen ist. Sättigt man die reine blaue Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali, und setzt diels ein wenig in Ueberschuls hinzu, so gesteht sie zu einer Gallerte. Diels Salz wird gewöhnlich im Großen aus dem im Handel vorkommenden Indigo bereitet, indem man diesen im 10 fachen seines Gewichts ganz concentrirter englischer Schwefelsäure auflöst, die Lösung nach 24 Stunden mit dem 10 fachen ihres Volumens Wasser verdünnt, und durch Papier filtrirt. Wenn man dann die saure Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit kohlensaurem Kali sättigt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher dieses Salz darstellt, das von dem zugleich gebildeten ungefärbten schwefelsauren Salze ausgefällt worden ist. Derselbe Niederschlag wird auch gebildet, wenn man die saure Flüssigkeit mit andern Kalisalzen (Salpeter ausgenommen, welcher die Farbe zerstört) ohne vorhergegangene theilweise Sättigung vermischt. Das blaue unterschwefelsaure Kali bleibt in der Lösung. Den Niederschlag bringt man auf ein Filtrum, läßt ihn gut abtröpfeln, und prefst ihn sodann aus. Crum schreibt vor, ihn von der Mutterlauge durch Auswaschen mit einer Lösung von 4 Theilen essigsaurem Kali in 100 Theilen Wasser zu befreien, und alsdann das essigsaure Salz mit Alkohol wegzunehmen. Feucht ist er voluminös, aber beim Trocknen fällt er zusammen und wird kupferglänzend. Er löst sich leicht in siedendheißem Wasser, und fällt beim Erkalten zum Theile daraus in Form von Flocken nieder, wenn die Lösung gesättigt ist. Kaltes Wasser löst the auf, und wird so tief blau, daß es undurchsichtig ist. Verdunstet, läßt die Lösung eine kupferglänzende Masse zurück, wie zuvor. Bergman nannte dieses Salz präcipitirten Indigo, und hielt es für den Farbstoff des Indigo's, der aus der Säure wieder niedergeschlagen sei. In Deutschland wird es gewöhnlich Indigo-Carmin genannt; in Frankreich, weit passender: indigo soluble, und Crum, welcher zuerst zeigte, daß es eine Verbindung von Salz mit Indigo im löslichen Zustande ist, und, daß es, statt des Kalisalzes, auch schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Ammoniak enthalten kann, nannte den Farbstoff darin Caerulin (von caeruleus, blau) und die Salze caeruleosulphates.

Indigblau - schwefelsaures Natron und

# Blaue schwefelsaure u. unterschwefels. Salze. 719

schwefelsaures Ammoniak gleichen dem vorhergehenden Salze, werden aber weniger vollständig gefällt. Die Bereitung ist ebenfalls dieselbe. Das Ammoniaksalz ist weit löslicher, als das Kali- und Natronsalz.

Indigblau-unterschwefelsaures Kali, Natron und Ammoniak erhält man am besten durch Ausziehung der blauen Wolle mit kohlensaurem Alkali, welches man in so nahe wie möglich abgepaßter Menge hinzusetzt, um die Wirkung des Alkali's auf die Wolle zu verhindern. Man verdunstet das Salz und zieht das unterschwefelsaure mit wasserhaltigem Alkohol aus. Nach dem Trocknen gleicht es dem schwefelsauren Salze. Aus der sauren Auflösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure erhält man, nach Sättigung mit kohlensaurem Alkali, wenig blaues schwefelsaures, aber viel blaues unterschwefelsaures Salz, verunreinigt durch die Verbindung der übrigen Bestandtheile des Indigo's mit Schwefelsäure, und bisweilen mit Unterschwefelsäure und Alkali, wodurch diese Farbe gewöhnlich in bedeutendem Grade verschlechtert wird.

Indigblau-schwefelsaure Baryterde wird in Form eines dunkelblauen, flockigen Stoffs gefällt, wenn man das Kalisalz mit Chlorbaryum vermischt; es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, und färbt das Waschwasser stets bläulich. In siedendem Wasser löst er sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die beim Erkalten das Salz in großen dunkelblauen Schuppen absetzt. Es wird nicht durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Die schwefelsaure Baryterde hat größere Verwandtschaft zu diesem Farbstoffe, als irgend ein anderes Salz, und nimmt ihn auch aus den blauen unterschwefelsauren Salzen auf, so dafs, wenn man zu einem blauen unterschwefelsauren Salze Schwefelsäure hinzusetzt, und Chlorbaryum eintröpfelt, oder auch umgekehrt, sich blaue schwefelsaure Baryterde niederschlägt, wodurch man endlich den Farbstoff ganz ausfällen kann. Diels erfordert jedoch einen Ueberschuß von schwefelsaurer Baryterde, und wenn der Niederschlag zu Anfange dunkelblau ist, wird er am Ende nur mittelblau. Das unterschwefelsaure Salz bleibt dann

fast farblos in der Flüssigkeit zurück. Sogar schon gefällte schwefelsaure Baryterde färbt sich in der Auflösung eines blauen Salzes, wenn man es mit ihr digerirt, wird aber nur hellblau.

Indigblau-unterschwefelsaure Baryterde erhält man am besten, wenn man ein lösliches blaues unterschwefelsaures Salz in concentritter Auflösung mit Chlorbaryum in Ueberschußs vermischt. Die unterschwefelsaure Baryterde schlägt sich in dunkelblauen Flocken nieder, welche man auf ein Filtrum bringen, und von der Flüssigkeit durch Auspressen befreien kann. Sie lösen sich leicht in reinem Wasser, und die Lösung giebt nach Verdunstung einen kupferglänzenden Ueberzug. Versucht man, dieses Salz durch Sättigung der gemischten sauren Auflösung mit kohlensaurem Baryt zu bereiten, so nimmt die schwefelsaure Baryterde allen Farbstoff auf.

Indigblau-schwefelsaure Kalkerde erhält man, wenn man die gemischte blaue Auflösung in Schwefelsäure, verdünnt mit dem 40 bis 50 fachen ihres Volumens Wasser, mit gepulvertem weißen Marmor reibt, bis die Flüssigkeit neutral ist, dann filtrirt und die unlösliche Gypsmasse, welche im Anfange hellblau ist, so lange wäscht, bis sie roth aussieht. Die Lösung wird zu einer größeren Consistenz verdunstet, und dann mit Alkohol vermischt, wodurch ein flockiger, beim Hindurchsehen rother Stoff gefällt wird, den man auf ein Filtrum bringt und mit Weingeist wäscht. Dieser ist das blaue schwefelsaure Kalksalz. Es ist löslicher in Wasser, als ungefärbter Gyps, und die Lösung verdunstet, setzt es wieder in blauen Flocken ab, und trocknet zu einer dunkelblauen, in's Purpurfarbene spielenden Haut ein. Trocknet man es ein, ohne dals man es auflöst, so zieht sich die Farbe mehr in's Purpurfarbene. Aus der Lösung eines indigblauunterschwefelsauren Salzes, vermischt mit Chlorcalcium, fällt Schwefelsäure oder schwefelsaures Alkali farblosen Gyps.

Indigblau-unterschwefelsaure Kalkerde erhält man, wenn man die blaue Lösung, aus der das vor-

## Blaue schwefelsaure u. unterschwefels. Salze. 721

hergehende Salz mit Alkohol gefällt worden ist, zur Trockne verdunstet. Es hat einen besonders schönen Kupferglanz, und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Wenn die weingeistige Lösung mit gleichfalls in Weingeist gelöstem essigsauren Bleioxyd gefällt wird, so ist der Niederschlag ein Doppelsalz von blauer unterschwefelsaurer Kalkerde und Bleioxyd, aus welchem das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden kann, wo dann saure indigblau-unterschwefelsaure Kalkerde zurückbleibt, die indels sehr schwach auf Säure reagirt und gar nicht sauer schmeckt.

Indigblau-schwefelsaure Talkerde ist leicht löslich in Wasser, und wird durch einen Ueberschuß von schwefelsaurer Talkerde in der Flüssigkeit nicht gefällt. Das unterschwefelsaure Salz verhält sich ebenso. Sie werden mittelst Alkohol von einander geschieden. Sie werden nicht feucht an der Luft.

Die Thonerde-Salze sind beide in Wasser löslich, und trocknen ein, wie die vorhergehenden. Wenn man die Lösung eines blauen Salzes mit einem Thonerde-Salze vermischt und ein wenig kaustisches Ammoniak hinzusetzt, so fällt ein basisches Thonerde-Salz von der blauen Säure nieder, welches, im Falle es nicht mit basischem ungefärbten Salze vermischt ist, dunkelblau, pulverförmig, und nach dem Trocknen schwarzblau ist. Setzt man Alkali in Ueberschuß hinzu, so wird die farbige Säure wieder ausgezogen. Wenn man die blauen Salze aus Indigo bereitet, wie er im Handel vorkommt, so bleibt die Lösung, aus der das basische blaue Salz gefällt ist, grün im Reflexe und roth beim Hindurchsehen, und wenn man Alkali in Ueberschußs hinzusetzt, so bleibt das Blau in der Lösung und der Niederschlag wird grün.

Indigblau-schwefelsaures Bleioxyd wird gefällt mit einer Lösung von Bleizucker aus einer Lösung des blauen Kalisalzes, ist flockig, dunkelblau, und in geringem Grade in Wasser löslich, so daß dieses beim Auswaschen sich schön blau färbt. Nach dem Trocknen ist es schwarzblau. Wird ein blaues schwefelsaures Salz mit basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, so erhält man basisch indigblau-schwefelsaures Bleioxyd, das mit hellblauer Farbe niederfällt, und im Trocknen dunkler wird. Aus den Lösungen der mit einem löslichen Bleisalze gemischten blauen unterschwefelsauren Salze fällt Schwefelsäure farbloses schwefelsaures Bleioxyd.

Indigblau-unterschwefelsaures Bleioxyd erhält man am besten auf die Weise, daß man eine Lösung des Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol fällt. Es ist ein blaues Pulver, das sich langsam, aber vollständig in Wasser löst, und welches auch in geringer Menge von Alkohol aufgenommen wird. Es schmeckt zusammenziehend, aber nicht im geringsten Man erhält dieses Salz auch, wenn man die gesüls. mischte saure blaue Auflösung in Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, mit kohlensaurem Bleioxyd bis zur völligen Sättigung reibt, filtrirt, mit Wasser so lange auslaugt, als die Flüssigkeit blau durchgeht, und darauf zur Trockne abdunstet. Man erhält indess dabei eine Portion von schwefelsaurem Salze eingemengt. Basisch erhält man dieses Salz durch Fällung mit basisch essigsaurem Bleioxyde.

Die Verbindungen der übrigen Basen mit den blauen Säuren habe ich nicht untersucht.

Der Farbstoff in diesen Salzen ist nicht mit einer so starken Verwandtschaft an die Schwefelsäuren gebunden, daß er nicht zu anderem Salze übergehen könnte. Wenn man so z. B. die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes mit einer Lösung von Chlorbaryum vermischt, und alsdann phosphorsaures oder kohlensaures Natron zusetzt, so wird phosphorsaurer oder kohlensaurer Baryt von hellblauer oder höchstens mittelblauer Farbe gefällt. Mischt man Chlorcalcium zu einer blauen Lösung, so fällt phosphorsaures Natron einen schön blauen phosphorsauren Kalk. Kohlensaures Alkali fällt kohlensauren Kalk mit einer schwächer blauen Farbe, die durch's Auswaschen nicht fortgeht. Schwerlösliche Talkerdesalze fallen farblos nieder. Mischt man die Auflösung eines blauen unterschwefelsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd oder mit Gerbstoff, so entsteht kein Niederschlag; mischt man sie aber mit beiden zugleich, so fällt ein gerbstoffhaltiges blaues Bleioxyd nieder, das den größten Theil des Farbstoffes mit sich gezogen hat. Es ist möglich, daß eine solche Verpflanzung des Farbstoffs auf andere schwerlösliche Salze in Zukunft ein Resultat von practischer Anwendung geben kann.

Das lösliche Indigblau hat eine ebenso veränderliche und unbeständige Farbe, wie die vegetabilischen Saftfarben. Lange dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zerstört, und im isolirten Zustande, wie man es beim Ausziehen aus Schwefelblei erhält (S. 711.), wird es beim Verdunsten grün, und ändert seine Zusammensetzung. Von Salpetersäure wird es zerstört. Mischt man eine blaue Auflösung mit Salpetersäure, und erhitzt die Mischung, so geht sie bei einer gewissen Temperatur, welche von der Concentration der freien Säure abhängt, in ein Paar Secunden vom Blau in's Gelbe über.

Kaustische Alkalien und alkalische Erden verändern die Farbe sogleich in eine braungelbe um, oder wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, machen sie dieselbe erst grün, und dann gelb, und dieß geschieht, die Luft mag Zutritt haben oder nicht. Kaustisches Ammoniak bewirkt diese Umänderung langsamer, und kohlensaure Alkalien ändern die Farbe gar nicht.

Den grünen Farbstoff, den ich Indiggrün nennen will, bereitet man am leichtesten aus dem unreinen Indigblau, das man aus gewöhnlichem Indigo erhält, wird aber auch aus dem reinen gebildet. Man kann ihn isolirt erhalten, wenn man ein unterschwefelsaures blaues Salz in Alkohol auflöst, und die blaue Flüssigkeit mit feuchtem Kalkhydrate in kleinen Portionen vermischt, so lange bis sie grün wird. Man filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den grünen Niederschlag mit ein wenig Weingeist, und zersetzt ihn alsdann mit einer Lösung von Oxalsäure in Wasser, die man in geringem Ueberschusse hinzusetzt. Diesen Ueberschuß nimmt man durch Reiben mit ein wenig weißem Marmor weg, filtrirt darauf die Flüssigkeit, und dunstet sie ab. Sie hinterläßt einen grünen, festen Rückstand, welcher sich leicht im Wasser löst. Die Lösung desselben wird von Kalk und Eisenvitriol nicht zu Gelb reducirt, wird an der Luft von Kalkwasser gelb gefärbt, vom Bleizucker grün gefällt, aber nicht von Quecksilberchlorid oder Gerbstoff getrübt.

Der gelbe Farbstoff, das Indiggelb, ist das letzte Product der zerstörenden Einwirkung der Alkalien. Man erhält es in isolirter Form, wenn man blauen unterschwefelsauren Kalk in Kalkwasser auflöst und verdunstet. bis die Flüssigkeit gelb geworden ist. Man setzt Oxalsäure hinzu, bis sie im Ucberschusse da ist, nimmt den Ueberschuß durch Reiben mit gepulvertem weißen Marmor weg, filtrirt darauf die Lösung, und verdunstet sie nicht völlig bis zur Trockne. Wenn man dann Alkohol hinzumischt, so wird ein brauner, zäher, extraktähnlicher Stoff ausgeschieden. Diels ist ein Kalksalz, chemisch verbunden mit einer Portion von dem gelben Farbstoffe. Ob es noch eine andere Säure als Unterschwefelsäure enthalte, habe ich nicht ausgemittelt. Die Lösung in Alkohol giebt, nach Verdunstung, einen harten, gelben, durchscheinenden Stoff, dem alle Reaction auf Säure oder Alkali abgeht, und der sich, sowohl in Alkohol als Wasser, mit rein gelber Farbe auflöst. Er enthält zugleich ein wenig unterschwefelsauren Kalk. Die gelbe Lösung wird unvollkommen vom neutralen essigsauren Bleioxyde gefällt, aber vollkommen von dem basischen Salze. Der Niederschlag ist hellgelb. Er wird von schwefelsaurem Eisenoxyde, schwefelsaurem Kupferoxyde, Quecksilberchloride und Galläpfelaufgusse nicht gefällt. Dagegen verbindet er sich begierig mit Kalksalzen, und wird z. B. durch Oxalsäure und schwefelsauren Kalk gefällt, freie Schwefelsäure zieht ihn aber aus. Erhitzt, schwillt er auf, verkohlt sich, riecht animalisch und läßt Kohle zurück, welche langsam, mit Hinterlassung von etwas Gyps, verbrennt.

Der Indigpurpur ist eine Abänderung des löslichen

Indigblau's, welche sich allemal bildet, wenn man unlösliches Indigblau mit englischer Schwefelsäure behandelt und nach ein Paar Stunden mit dem 40 fachen ihres Volumens Wasser verdünnt: auch kann man Nordhäuser Schwefelsäure anwenden, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Es scheint ein intermediairer Körper zu sein, worin sich das unlösliche Indigblau verwandelt, ehe es in lösliches Indigblau übergeht, und es verschwindet meistens, wenn die Einwirkung der Säure verlängert wird, oder mit Hülfe von Wärme geschieht. Es ist schwerlöslich, man möchte sagen unlöslich, in der verdünnten sauren Flüssigkeit, und bleibt auf dem Filtrum als ein dunkelblauer Ueberzug, welcher sich allmählich mit blauer Farbe in dem Waschwasser auflöst. Deshalb muß das Waschwasser, auf die schon genannte Weise, besonders aufgefangen werden. Dieses Waschwasser enthält nun, neben einer Portion nicht abgeschiedener Indigblau-Schwefelsäure, eine Verbindung von Schwefelsäure, und möglicherweise auch von Unterschwefelsäure mit Indigpurpur. Abgedunstet läßt es einen blauen, im reinen Wasser löslichen Rückstand, welcher sich im Aeußeren nicht von der Indigblau-Schwefelsäure unterscheidet, und welcher fest und dunkelblau wird. Wenn man zu der Auflösung descelben in Wasser ein Salz hinzusetzt, das sich in ihr löst, so wird die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich ein flockiger, purpurfarbener Stoff ab, welchen man auf ein Filtrum bringen, und mit einer Lösung des zur Fällung angewandten Salzes waschen kann. Dieser purpurfarbene Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelsäure, Indigpurpur und der Basis des zugesetzten Salzes; er hat, mit allen Basen, ein gleiches Ansehen, aber eine bedeutend verschiedene Löslichkeit in Wasser. So fällen Natron- und Ammoniaksalze die purpurfarbene Verbindung nur so weit, bis die Flüssigkeit nur 10 aufgelöst enthält, Kalisalze bis 1100, Salze von Talkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd bis  $\frac{1}{1000}$ , schwefelsaures Eisenoxydul bis  $\frac{1}{1000}$ und Alaun oder Chlorcalcium bis I den Menn man die Verbindung mit dem Ammoniaksalze erhitzt, so wird,

unter Entwickelung eines rothen Gases, eine Portion Indigblau sublimirt, welches indels nicht ganz dem sublimirten Indigblau 'gleicht, und vielleicht Indigpurpur im isolirten Zustande ist. Es hat zuweilen in den untersten Kanten eine glänzende grüne Farbe, gleich den Flügeln der spanischen Fliegen, und wird beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend. Die Salze der feuerfesten Basen halten es zurück. Zugleich wird schweflichtsaures Gas entwickelt, und schweflichtsaures Ammoniak sublimirt. Die Purpursalze lösen sich besser in Alkohol, als in Wasser, und die Lösung ist auch dort blau; die welche Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd zur Basis haben, lösen sich so unbedeutend in Wasser, dass dasselbe, wenigstens bei den drei letzteren, kaum gefärbt wird. Uebergielst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, besonders mit der rauchenden, so lösen sie sich auf, und nachdem die Einwirkung eine Weile gedauert hat, ist der Purpur in lösliches Indigblau verwandelt. Wenn man die löslichen Purpursalze mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, oder mit Eisenvitriol und Kalkhydrat, oder freiem Alkali, so erleidet der Purpur eine ähnliche Reduction zum Gelben, wie das Indigblau, und oxydirt sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei Hinzumischung eines fällenden Salzes Purpur absetzt. Die Auflösung des Purpurs färbt dadurch Wolle schwach blau, ohne alle Farbe zu verlieren. Dieß Blau rührt wahrscheinlich von unabgeschiedenem blauen Farbstoffe her. Zusatz von Säure befördert die Färbung nicht.

Der rothe Gyps, welcher nach Sättigung der sauren blauen Lösung mit Kalk und nach Auswaschung zurückbleibt, hat seine Farbe von purpurfarbenem Gyps. Man kann viel von dem ungefärbten abscheiden durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali, durch Auswaschung und Auflösung des kohlensauren Kalks in Salzsäure. Der Rückstand ist dunkel purpur gefärbt, und der Alkohol zieht beim Sieden das reine Purpursalz aus, obgleich dazu sehr viel Alkohol gehört.

### Zusammensetzung des Indigblau's.

Wenn man Indigo, so wie er im Handel vorkommt, mit dem 10 fachen seines Gewichtes an Schwefelsäure behandelt, und nach drei Stunden die Mischung mit Wasser verdünnt, so bleibt auch eine blaue Masse auf dem Filtrum, welche, in reinem Wasser gelöst, mit Salzen Purpur giebt, aber von viel dunklerer und unangenehmer Farbe.

Der Indigpurpur ist zuerst von Crum entdeckt und beschrieben worden, welcher ihn von  $\varphi_{\circ,i,i}\xi$ , purpurfarben, Phoenicin genannt hat.

Nachdem ich nun die hauptsächlichsten Eigenschaften und Veränderungen des blauen Farbstoffs im Indigo durchgegangen habe, bleiben noch einige Worte über seine Zusammensetzung zu sagen übrig. Sie ist von L. Royer und Dumas, von Crum und von Ure untersucht worden, mit Resultaten, die sich zwar einander nähern, die aber nicht so hinreichend mit einander übereinstimmen, daß die genaue Zusammensetzung als bekannt angenommen werden könnte. Ihre Resultate sind in folgender Aufstellung enthalten:

	Le Royer und Dumas.			Crum.	Ur e.
	Sublimirter	Gewasche- ner	Reducirter und wieder oxydirter		
Kohlenstoff	73,26	71,71	74,81	73,22	71,37
Wasserstoff	2,50	2,66	3,33	2,92	4,38
Stickstoff	13,81	13,45	13,98	11,26	10,00
Sauerstoff	10,43	12,18	7,88	12,60	14,25.

Crum fand, daß ein Gran (engl. Gew.) sublimirtes Indigblau (ob frei von Indigroth?) beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,38 engl. C. Zoll Stickgas und 5,762 C. Z. Kohlensäuregas gab. Das relative Verhältniß ist hier nahe ein 15 mal größeres Volum Kohlensäuregas, als Stickgas. Legt man dieses Factum, als die relative Atomen-Anzahl vom Kohlenstoff und Stickstoff bestimmend, der

727

Berechnung von Crum's Analyse zum Grunde, so bekommt man 15 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 2 At. Sauerstoff, was in Procent giebt: 72,63 Th. Kohlenstoff, 3,19 Wasserstoff, 11,36 Stickstoff und 12,82 Sauerstoff.

Die Zusammensetzung des reducirten Indigo's hat natürlicherweise noch nicht erforscht werden können. Nimmt man an, daß die Reduction nur in einer Wegnahme von Sauerstoff bestehe, und die reducirte Substanz also eine niedrigere Oxydationsstufe sei, so würde die Zusammensetzung, unter Voraussetzung, daß eine der citirten Analysen richtig wäre, dadurch ausgemittelt werden können, daß man die beim Blauwerden aufgenommene Quantität von Sauerstoff bestimmt. Dalton giebt an, gefunden zu haben, dals das Indigblau bei seiner Bildung 7 bis 8 Procent seines Gewichtes nach der Oxydation aufnehme. Man darf annehmen, dass dieser Sauerstoff ein Submultiplum vom ganzen Sauerstoffgehalt ist, was nach den von Dalton gefundenen Zahlen nicht mit den Analysen übereinstimmt. Wäre die, aus Crum's Analyse folgende Anzahl von Atomen richtig, und enthielte also das Indigblau nur 2 At. Sauerstoff, so könnte es bei der Reduction nicht anders, als den halben oder den ganzen Sauerstoffgehalt, d. h. das eine Atom oder alle beide, verlieren. Bei zwei, von mir in dieser Hinsicht angestellten, Versuchen erhielt ich Resultate, die von denen von Dalton sehr viel abwichen. Gereinigtes Indigblau wurde bei einem Versuch mit Kalk und Vitriol, und bei dem andern mit kaustischem Kali und Vitriol reducirt und mit der klaren gelben Auflösung zwei Flaschen gefüllt. Es wurden dann Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd hineingelegt und die Flaschen so verschlossen, daß keine Luft eingeschlossen blieb. Nachdem die Fällung erfolgt war, wurde frisch gekochte Schwefelsäure in großem Ueberschuß zugegossen, und die gefüllten und verkorkten Flaschen einer gelinden Digestion ausgesetzt. Ich erwähne diese Vorsichtsmaßsregeln, um zu zeigen, daß der Einfluß der Luft völlig ausgeschlossen war. Die Schwefelsäure verwandelt das durch den Indigo

gefällte Kupferoxydul in unaufgelöst bleibendes Metall und in sich auflösendes Oxyd. Das Gemische wurde filtrirt und aus dem ausgewaschenen Indigo mit einem Gemisch von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak das Kupfer ausgezogen, welches hierauf mit Schwefelsäure gesättigt, mit Eisen reducirt, und dann gewogen wurde. Das niedergeschlagene Indigblau wurde nach dem Trocknen und Wägen verbrannt, und die dabei zurückbleibende Spur von Kupferoxyd mit in Rechnung gebracht. Auf diese Art waren auf 100 Th. bei + 100° getrockneten Indigblau's in beiden Versuchen 18,35 Th. metallisches Kupfer erhalten worden, die 4,65 Th. Sauerstoff entsprechen, welche diese 100 Th. Farbstoff beim Blauwerden aufgenommen hatten. Diese Zahl ist kein gerades Multiplum von einem der gefundenen Sauerstoffgehalte, ausgenommen den in Ure's Analyse, die ich jedoch als die am wenigsten zuverlässige zu halten Ursache habe.

Dalton giebt ferner noch an, daß wenn Indigblau durch Chlorzerstört werde, von letzterm eine Quantität gebraucht werde, die 15 bis 16 Procent vom Gewicht des blauen Farbstoffs Sauerstoff entspreche.

Crum hat auch das auflösliche Indigblau in dem schwefelsauren Kalisalz analysirt, und glaubt zu finden, daß es aus 1 Atom Indigblau und 4 Atomen Wasser bestehe, wogegen der Indigpurpur aus 1 At. Indigblau und nur 2 At. Wasser bestehen sollte; Verhältnisse, die gewißs nicht für wahrscheinlich zu halten sind.

Verbalten des gewöhnlichen Indigo's und Anwendung desselben. Nachdem wir nun die Eigenschaften der einzelnen Stoffe durchgegangen haben, die in dem im Handel vorkommenden Indigo enthalten sind, will ich noch Einiges über die allgemeine Behandlung des letzteren anführen.

Wird Indigo erhitzt, so giebt er, wie erwähnt wurde, sublimirtes Indigblau, aber die Sublimation ist von einem ekelhaften, das ganze Zimmer erfüllenden, Geruch begleitet. Er ist das Product von der Zersetzung und Verflüchtigung des Indigbrauns und Indigroths, und letzteres ist es, welches die Ursache des Charakteristischen im Geruch giebt. In Destillationsgefäßen erhält man hierbei Wasser, verschiedene Gase, Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, ein dickes, dunkelbraunes Oel, und es bleibt eine poröse, glänzende, stickstoffhaltige Kohle zurück. Das Oel, die Gase, das Ammoniak und der Schwefel sind Producte von der Zerstörung des Indigbrauns und des Pflanzenleims.

Um auf die Zeuge befestigt werden zu können, wird der Indigo verschiedenen chemischen Operationen unterworfen, die sich in der Kürze in zwei zusammenfassen lassen, nämlich in die Auflösung durch Reduction und durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.

a) Auflösung des Indigo's durch Reduction. Die hierbei gebildeten Auflösungen werden von den Färbern blaue Küpe genannt und in die kalte und warme Küpe getheilt.

1) Kalte Küpe. Hiervon giebt es mehrere.

a) Vitriolküpe. Die einfachste, schon erwähnte, Art besteht darin, dass man 1 Th. feingeriebenen Indigo mit 3 Th. Kalkerdehydrat und 150 Th. Wasser vermischt und digerirt, und nach mehrstündiger Digestion 2 Th. kupferfreien Eisenvitriol zusetzt. Das Gemische wird dann wohl bedeckt bei + 40 ° erhalten, bis die Reduction vor sich gegangen ist. Andere Vorschriften zu dieser Küpe sind: 1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 2 Th. gebrannten Kalk und 4 Th. Eisenvitriol; oder 1 Th. Indigo, lange mit kaustischer Lauge gekocht, 1: ungelöschten Kalk und 2 Th. Eisenvitriol; oder 6 Th. Indigo, 4 Th. Pottasche, 20 Th. Kalk und 15 Th. Vitriol; aber bei allen Küpen, wozu kaustischer Kalk gebraucht wird, ist zu erinnern, dals ein Ueberschuls von Kalkerde eine unauflösliche Verbindung mit reducirtem Indigo bildet und dadurch den Farbstoffgehalt der Auflösung vermindert. Das zu färbende Zeug wird in diese Kupe getaucht, wieder herausgenommen und so lange in der Luft gelassen, bis es blau geworden ist, dann wieder eingetaucht, und diels so oft wiederholt, bis das Zeug eine hinlänglich dunkle Farbe bekommen men hat. Dabei befestigt sich das neugebildete Indigblau so auf das Zeug, daß es sich nicht wieder auswaschen läßt, und es wird dann von keinen anderen Stoffen, als Chlor und Salpetersäure, angegriffen, und bildet daher eine der beständigsten Farben.

S) Opermentküpe wird bereitet, indem man 1 Th. feingeriebenen Indigo mit 2 Th. Pottasche und 175 Th. Wasser kocht, und hierauf 1 Th. frischgelöschten Kalk, und zuletzt, nach wieder einige Zeit lang fortgesetztem Kochen, 1 Th. Auripigment zusetzt. Der Schwefel und das Arsenik oxydiren sich dann auf Kosten des Indigblaues, das reducirt und aufgelöst wird. Diese Auflösung wird in der Kattundruckerei gebraucht.

 $\gamma$ ) Urinküpe wird erhalten, wenn fein geriebener Indigo mit gefaultem Urin digerirt wird, welcher durch seinen Ammoniakgehalt das durch die faulenden Stoffe Reducirte auflöst. Diese Küpe wird öfters zum Färben im Kleinen angewendet. Ferner wendet man noch ein Gemische von kaustischem Kali und Zinnchlorür an, wobei sich eine Auflösung von Zinnoxydul in Kali bildet, die den Indigo mit großer Leichtigkeit reducirt und auflöst. Aber eine Küpe mit Kali ohne Kalk wird gewöhnlich häßlich, aus dem Grunde, weil das Kali auch Indigbraun auflöst, wodurch die Auflösung eine dunkelbraune Farbe bekommt; und wird dann das Indigblau wieder hergestellt, so schlägt es einen Theil Indigbraun mit nieder, wodurch die Farbe an Glanz und Schönheit verliert, obgleich es dazu beiträgt, sie dunkler zu machen. Werden dagegen Kali und Kalk mit einander angewendet, so behält der Kalk das meiste Indigbraun unaufgelöst zurück. In allen diesen Küpen mit Kalk ist in der Flüssigkeit, außer dem reducirten Indigo und der dabei angewendeten Base, Pflanzenleim, Indigroth und eine geringe Spur von Indigbraun aufgelöst enthalten. Bei der Wiederbildung des Indigblaues wird auch Indigroth mit niedergeschlagen, während der Pflanzenleim in der Flüssigkeit bleibt und sie ziemlich merkbar gelb färbt. Die Auflösung des Indigroths beruht gänzlich auf der Mit-

III.

731

wirkung des blauen Farbstoffs und gebt nicht vor der des letztern vor sich, weshalb sie auch zusammen niederfallen.

2) Warme Küpe, oft auch Waidküpe genannt, wird von 4 Th. Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche erhalten. Der Indigo wird sehr fein gerieben und dann sehr gut mit Pottasche ausgekocht, worauf er mit den angegebenen Materialien und 2000 Th. Wassers vermischt, und das Gemische einige Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr + 90° gehalten wird. Darauf setzt man frisch gelöschten Kalk allmählich in kleinen Portionen und jedesmal nach großen Zwischenräumen zu, bis daß 14 kaustischer Kalk verbraucht ist. Die Masse wird nun langsam erkalten gelassen und von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen von Kalk zugesetzt. Allmählich tritt nun eine Gährung ein, die den Indigo reducirt, dessen Farbstoff in reducirtem Zustande vom Alkali aufgelöst wird. Diese Gährung fährt sehr lange fort, und man braucht jetzt nur von Zeit zu Zeit, in dem Grade als Indigo ausgefällt wird, neue Materialien zuzusetzen, um auf diese Art fortdauernd eine zum Gebrauch stets fertige Farbbrühe zu unterhalten. Der Kalk wird nur in kleinen Portionen zugesetzt, weil sein Hauptzweck die Bindung des Indigbrauns ist, das sich, wenn sich der Kalk mit Kohlensäure verbindet, im Alkali auflöst, Würde man aber zu viel Kalk auf einmal zusetzen, so würde eine bedeutende Menge reducirter Indigo in Verbindung mit Kalkerde niedergeschlagen werden. - Statt des Waids oder Krapps können, als Gährungsstoffe, Stroh Honig, Traubenzucker u. a. angewendet werden.

Das Färben mit dieser Küpe gründet sich auf gleiche Umstände, wie das Färben mit der Vitriolküpe.

b) Die Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure pflegt man auch sächsisches Blau zu nennen, weil ihre Anwendung von einem Sachsen, Nahmens Barth, entdeckt wurde. Der Indigo wird zu feinem Pulver gerieben und an einem + 50° bis 60° warmen Orte zur Entfernung aller hygroscopischen Feuchtigkeit gut getrock-

net, worauf er in kleinen Antheilen zu concentrirter Schwefelsäure gemischt wird. Von der rauchenden ist hierzu, je nach dem ungleichen Farbstoffgehalt im Indigo, das 4 bis 6fache Gewicht vom Indigo erforderlich. Von der englischen nimmt man das 8 bis 12fache Gewicht vom Indigo, und dabei muß sie in ihrem höchsten Grad von Concentration sein. War sie so schlecht aufbewahrt, daß sie Feuchtigkeit aus der Luft anziehen konnte, so muß diese zuvor durch Kochen in schicklichen Gefäßen davon befreit werden, weil sonst der Indigo gar nicht oder nur unvollkommen aufgelöst wird, so daß die nach dem Verdünnen durch's Filtrum gehende Flüssigkeit nur wenig blau ist und der größste Theil des Indigo's als schwefelsaurer Indigpurpur auf dem Filtrum unaufgelöst zurückbleibt. Obgleich das Indigblau + 100° verträgt, ohne die Schwefelsäure zu zersetzen, so ist diess doch mit den anderen Bestandtheilen des Indigo's nicht der Fall; deshalb sucht man den Indigo nur in kleinen Mengen zur Säure zu setzen, so dass sich die Masse nicht erhitzt und sich kein schweflichtsaures Gas entwickelt; denn das reine Blau wird, in Verbindung mit dem Indigbraun und Indigroth, leichter zerstört und bildet Indiggrün. - Das Gefäß, worin man die Mischung macht, wird gut bedeckt, so dafs die Säure nicht ungehindert die Feuchtigkeit der Luft einsaugen kann, wodurch sich ihr Lösungsvermögen vermindert; und dann läßt man das Gemische 24 bis 48 Stunden lang, je nachdem die Temperatur im Zimmer, wo sie steht, höher oder niedriger ist, ruhig stehen. Reibt man Indigpulver in einem Mörser mit englischer Schwefelsaure, bis das Ganze eine gleichförmige Masse zu bilden scheint, so erhält man fast nur Indigpurpur und wenig oder keine blaue Auflösung, weil die Säure, indem sie beständig mit erneuerter Oberfläche mit der Luft in Berührung kommt, daraus in Kurzem hinreichend viel Wasser aufgesogen hat, um größstentheils ihr Lösungsvermögen zu verlieren. Man glaubte eine Zeit lang, die rauchende Substanz in der Schwefelsäure sei eine niedrigere Oxydationsstufe davon, und man schrieb deshalb vor,

englische Schwefelsäure mit Schwefel zu kochen, um ihr dadurch das Lösungsvermögen der rauchenden Säure zu geben; und obgleich hierbei der theoretische Grund umrichtig war, so wurde dadurch doch ein brauchbares Resultat erhalten, indem nämlich der Fabrikant durch das Kochen seine Säure concentrirte, wobei jedoch der Zusatz von Schwefel durchaus keinen Theil hatte. Die fremden Stoffe im Indigo werden von der Schwefelsäure zuerst angegriffen, deshalb wird die Säure bei ihrer ersten Einwirkung braungelb, und erst nach einer Weile blau. Dasselbe ist wohl auch bisweilen mit sublimirtem Indigo der Fall, aber nur dann, wenn er nicht durch Kochen mit Alkohol von sublimirtem Indigroth und brenzlichem Oel ausgewaschen ist.

Die blaue saure Auflösung wird in Wasser gegossen, dessen Menge gleichgültig sein und von dem 20fachen Volumen der Auflösung bis zu noch größern Mengen gehen kann, worauf filtrirt wird. Dabei bleibt auf dem Filtrum eine Substanz unaufgelöst znrück, die, nachdem die blauen Säuren abgeflossen sind, beim Auswaschen das Wasser grün färbt. Diese Substanz ist ein Gemenge von schwefelsaurem Indigbraun, schwefelsaurem Indigpurpur, Purpurgyps, nebst Sand und Kieselmehl. Man darf sié, wenn die Auflösung zum Färben gebraucht werden soll, nicht auswaschen. Kaustisches Alkali löst daraus das Indigbraun auf und läßt den Purpur als Salz zurück. Nach dem Auswaschen des letzteren bleiben die unorganischen Stoffe und vielleicht auch mitunter Indigblau, auf das die Säure nicht gewirkt hat, und das durch Glühen weggeschafft werden kann, zurück.

Die filtrirte Auflösung setzt auf Wolle oder wollene Zeuge, die damit digerirt werden, die blauen Säuren ab; aber damit folgen zugleich schwefelsaures Indigroth, schwefelsaures Indigbraun und schwefelsaurer Pflanzenleim, wodurch die reine blaue Farbe einen Stich in's Grüne bekommt, und dadurch oft sehr häfslich wird. Nachdem die Wolle so viel, als sie konnte, aufgenommen hat, bleibt eine saure gelbe Flüssigkeit zurück, worin die Säure freie Schwefelsäure ist. Es scheint auffallend zu sein, daß die Wolle der Schwefelsäure den Farbstoff entziehen soll, wir haben aber aus dem Vorhergehenden gesehen, daß die Wolle sich gegen die gefärbten Säuren wie eine Basis verhält, daß sie also die Säuren mit aufnimmt, und daß es nur die ungebundene Schwefelsäure ist, die in der Flüssigkeit bleibt. Wird die gelbe saure Flüssigkeit mit Kalk gesättigt und abgedampft, so erhält man einen extraktartigen Rückstand, der aus Pflanzenleim und schwefelsaurer Kalkerde besteht. Alkohol zieht ersteren aus und läßst den Gyps zurück. In diesem Rückstand oder in der Auflösung von Alkohol finden sich unbedeutende Spuren von Unterschwefelsäure und kein Ammoniak.

Wird die blaue Wolle abgespühlt, ausgepreßt und hernach bei + 40° in reinem Wasser digerirt, so wird dieses gelb. Selbst kaltes Wasser, wenn es tropfenweise darauf fällt, färbt sich gelb; es enthält dann schwefelsauren Pflanzenleim. · Es sind große Mengen kalten Wassers zu seiner Ausziehung erforderlich. Durch Digestion bei + 80° bis 90° wird er leichter ausgezogen, aber es gehen dann kleine Mengen der blauen Säuren mit, wodurch sich das Wasser grün färbt; wenn es schwach, aber rein blau wird, so ist aller Pflanzenleim fort; man zieht dann die Farbe durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali aus, dessen Menge aber kein # Procent vom Gewicht des Wassers übersteigen darf. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch tief dunkelblau, und die Wolle wird nach diesem Auslaugen schmutzig rothbraun. Diese Farbe kommt vom Indigroth, das sich auf die Wolle befestigt hatte, und das vom Alkali nicht ausgezogen wird. Vermischt man nun die Auflösung des Farbstoffs mit einer Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure. so bildet sich darin ein im ersten Augenblick kaum sichtbarer Niederschlag, der aber nach dem Abfiltriren eine nicht unbedeutende Portion einer grünbraunen Substanz ausmacht. Es ist schwefelsaures Indigbraun, vom Alkali aus der Wolle ausgezogen und durch den Ueberschuß von Säure wieder gefällt. Färbt man nun Wolle oder

Wollenzeug in dieser filtrirten, sauren, blauen Auflösung, so bekommt man eine reinere blaue Farbe, indem nun die fremden färbenden Stoffe größtentheils weggeschafft sind. Es giebt aber noch eine andere Ursache der Verschlechterung der Farbe, die darin besteht, daß, wenn sich bei der Auflösung des Indigo's die Masse zu stark erhitzt, ein Theil des Blaues in Indiggrün übergeht, das sich auf das Zeug befestigt; durch noch länger fortgesetzte Erwärmung wird die Masse grünbraun, und das so gebildete Braun bleibt beim Färben in der Flüssigkeit, während sich das zurückbleibende Grün und Blau auf die Wolle niederschlagen.

Am schönsten erhält man das sächsische Blau, wenn man nach der Auflösung in englischer Schwefelsäure das indigblauschwefelsaure Kali (Indigcarmin, Indigo soluble) durch Zusatz von Pottasche ausfällt, bis daß ‡ oder ‡ der sauren Flüssigkeit gesättigt ist. Das zurückbleibende aufgelöste Blau wird von dem Niederschlag abfiltrirt, den man abtropfen läßt, in Wasser auflöst, mit Schwefelsäure versetzt und in dieser sauren Flüssigkeit nun die Wolle färbt. Da er nur reines Indigblau enthält, so wird die Farbe ausgezeichnet schön. Weniger gute Zeuge können dann in der abgeseihten, zum Theil mit Alkali gesättigten Flüssigkeit gefärbt werden.

Solche Zeuge, die sich nicht mit den blauen Säuren verbinden, kann man, nach vorhergegangenem Eintränken in Alaunauflösung oder in einem Gemische einer warmen Auflösung von Chlorbaryum und saurem weinsauren Kali, färben, indem man sie in eine Auflösung eines blauen Salzes taucht, das im erstern Falle einen Ueberschufs von Alkali, durch Zusatz von etwas kohlensaurem Kali, haben muß; aber im letzteren Falle kann die Flüssigkeit sogar sauer sein. Bei Anwendung der Alaunauflösung ist das Zeug durch basische indigblauschwefelsaure Thonerde, und im andern Kalle von neutraler indigblauschwefelsaurer Baryterde gefärbt. Nur die letztere Färbungsmethode giebt eine Farbe, welche die Behandlung mit Seife verträgt, ohne daß Indigblau ausgezogen wird.

Der Verbrauch von Indigo als Farbmaterial ist sehr groß; Millionen von Pfunden werden jährlich verbraucht. Bei dem hohen Preis desselben ist es nicht gleichgültig, wie viel eigentliches Indigblau er enthält. Aber es ist nicht so leicht, seinen wahren Gehalt an Farbstoff zu bestimmen. Durch abwechselnde Behandlung mit Wasser, freier Säure, kaustischem Kali und kochendem Alkohol die fremden Stoffe aus demselben ausziehen, den Rückstand zu wiegen und denselben, zur Bestimmung des Gehaltes an Asche, zu verbrennen, ist schon eine Analyse, zu deren Ausführung der Consument meist nicht die Zeit und selten die Kenntnisse hat. Man hat deshalb leichtere, wenn auch weniger genaue, Wege eingeschlagen, die in der Bestimmung des Farbstoffgehaltes durch Bleichung mit Chlor, oder durch Ausziehung desselben vermittelst einer Vitriolküpe bestehen.

Die Chlorprobe bewerkstelligt man mit Chlorwaser. Man nimmt davon ein gewisses Maals, wiegt eine Portion feingeriebenes, durch Reduction gereinigtes Indigblau ab, und schüttet es nach und nach in kleinen Antheilen in das Chlorwasser, so lange nämlich, als noch die blaue Farbe zerstört und in Gelb umgeändert wird; auf diese Weise erfährt man, wieviel Indigblau das Chlorwasser zu zerstören vermag. Dann nimmt man ein gleiches Maals von demselben Chlorwasser und mischt ihm gleichfalls kleine Portionen von einer feingeriebenen und abgewogenen Probe von Indigo zu, bis das Chlorwasser darauf zu wirken aufhört. Die hierzu verbrauchte Menge von Indigo zeigt dann, daß sich in derselben eine gleiche Menge von Indigblau befand, als erforderlich war, um bei der ersten Probe das Chlor wegzunehmen. Diese Probe giebt immer ein scheinbar besseres Resultat, als es in der That ist, indem nämlich dabei sowohl der Pflanzenleim als das Indigroth und Indigbraun auf das Chlor wirken; indessen ist diese Wirkung unbedeutend und kann übersehen werden. Größere Fehler begeht man leicht dadurch, dass man zuletzt zu viel zusetzt. Man muls jedesmal die vergleichende Probe mit dem reinen Indig.

blau machen, weil der Chlorgehalt des Chlorwassers Veränderungen unterworfen ist; und um sich nicht wegen Anwendung zu kleiner Proben zu irren, kann man die Probe mit dem unreinen Indigo mit einem 5 bis 10 mal größeren Volum Chlorwasser, als man bei dem gereinigten Indigo nimmt, anstellen.

Die Vitriolprobe. Man reibt den Indigo zu feinem Pulver und wiegt ihn. Zugleich wiegt man gleichviel ungelöschten Kalk ab, der durch Brennen von Austerschaalen oder weißem Marmor erhalten wurde. Hierauf milst man in einem graduirten Glasgefälse ein bestimmtes Volum Wasser ab; mit einer Portion von diesem Wasser löscht man den Kalk zu Hydrat, und mit der anderen Menge des abgemessenen Wassers reibt man den Indigo auf einem Reibstein sehr genau zusammen; darauf setzt man das Kalkhydrat zu, und reibt nun Alles sehr innig und gleichförmig zusammen. Nun bringt man das Ganze, mit der Vorsicht, dass Nichts verloren geht, in eine Flasche, und spühlt nachher den Reibstein und Laufer mit einer Portion vom abgemessenen Wasser ab. gielst dieses noch in die Flasche nach, und füllt diese darauf mit Wasser an, dessen Volum man mit dem Maalsglase genau gemessen hat. Gebraucht man beständig dieselbe Flasche, und hat man einmal mit gehöriger Sorgfalt die dabei verbrauchte Menge Wassers gemessen, so hat man nachher nicht dieses Messen weiter nöthig. wenn sich das Gewicht der Indigprobe immer gleich bleibt. Die Menge des Wassers ist gleichgültig, nur darf sie nicht zu klein sein; zu 1 Gramm Indigo sind 1+ bis 2 Litre Wasser, oder zu 1 Quentchen Indigo 1 bis 2 Pfund Wasser erforderlich. Die Flasche wird nun einer mehrstündigen Digestion bei 4 80° bis 90° ausgesetzt, was, wenn man sich nicht anders helfen kann, leicht in einem Topf voll Wasser, unter dem man Feuer anmacht, geschehen kann. Bei dieser Digestion vereinigt sich die Kalkerde mit Indigbraun, und der Farbstoff wird frei. Darauf setzt man etwas feingeriebenen, kupferfreien Vitriol zu, verkorkt die Flasche, schüttelt sie wohl um, und

läßt sie mit dem Wasser in dem Topfe erkalten. Die Masse hat sich alsdann gesetzt; man zieht nun die klare Auflösung mit dem Heber ab, läßt sie in das Meßglas bis zu einem gewissen Maalse fließen, nimmt dann das Glas weg und läßt den aufgelösten Farbstoff sich oxydiren. 'Man setzt Salzsäure zu, um die Kalkerde aufgelöst zu erhalten und die Oxydation zu beschleunigen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie filtrirt und zwar auf einem abgewogenen Filtrum der Niederschlag aufgenommen, wodurch man, nach dem Auswaschen und Trocknen bei + 100°, die Menge des Indigblaues erhält. Hatte man zur Probe 200 Maals Wasser genommen und nun zur Oxydation z. B. 50 abgezogen, die 10 Gran Indigblau geben, so enthielt die Probe nach einer leichten Berechnung 40 Gran. Diese Probe ist weit zuverlässiger, als die erstere, und giebt immer ein etwas unvortheilhafteres Resultat, als es wirklich ist, weil eine kleine Menge reducirten Indigo's vom Kalke, von dem ein kleiner Ueberschufs da sein muß, zurückgehalten wird. Diese Probe ist zuerst von Pugh vorgeschlagen worden, aber mit der Vorschrift, dals die ganze Auflösung abfiltrirt werde. Diels ist unmöglich, weil das Indigblau beim Durchseihen auf dem Seihtuch, dem Trichter, auf dem Niederschlag im Seihtuch wieder gebildet wird, und also seine Menge nach der ungleichen Zeit, die zum Abseihen gebraucht wird, veränderlich ist. Die Probe kann nicht mit Kalibydrat, statt des Kalkes, gemacht werden, weil sich dann zugleich Indigbraun auflöst, die Flüssigkeit sich nach der Oxydation nicht klärt, und das sich endlich Niederschlagende Indigbraun enthält.

Eine Auflösung von Indigblau in Schwefelsäure wird als Probe für den Chlorgehalt im Chlorwasser und Chlorkalk angewendet, indem man bestimmt, wie viel von letzterem zur Zerstörung der blauen Farbe der Flüssigkeit nöthig ist. Es versteht sich, daß diese Auflösung nur dann ein völlig zuverlässiges Resultat giebt, wenn sie mit reinem Indigblau bereitet ist.

Vielleicht wird man mir vorwerfen, daß ich über

#### Dic chemischen Grundsätze

diesen Farbstoff zu weitläuftig gewesen bin; ich wüßte aber Nichts, was von dem Angeführten wegbleiben könnte, ohne daß dadurch eine wesentliche Unvollständigkeit herbeigeführt würde.

#### Die chemischen Grundsätze der Färbekunst.

Die Färbekunst beschäftigt sich damit, Farben, von meist organischem, bisweilen aber auch unorganischem Ursprung, auf Wolle, Seide, Haar, Baumwolle, Leinen, Hanf und auf die daraus gewebten Zeuge zu befestigen. Wolle und Seide haben große Neigung, Farben aufzunehmen, und bei mehreren davon hat man nichts weiter zu thun, als daß man das Zeug mit der Auflösung des Farbstoffs digerirt, wobei er sich, wie wir es eben beim sächsischen Blau sahen, auf die Wolle niederschlägt. Baumwolle und Leinen haben weniger häufig dieses Vermögen; indessen sieht man ein bekanntes Beispiel davon beim Begießen eines Tischtuchs mit rothem Weine, wobei die Stelle, auf die der Wein kam, unmittelbar roth oder violett wird und sich rundherum mit einem weit verbreiteten nassen Flecken umgiebt, wo das Tischtuch nicht gefärbt ist. Die Ursache hiervon ist, daß der Wein seinen Farbstoff auf das Zeug, da wo er es unmittelbar berührt, absetzt, während das Zeug um diese Stelle herum nachher die farblose Flüssigkeit einsaugt. Bancroft theilt die Farben ein in substantiva, die sich ohne weitere Beihülfe nur durch die Verwandtschaft zum Zeuge auf demselben befestigen, und in adjectiva, die sich nur mit Beihülfe anderer Substanzen in dem Zeuge befestigen.

Hinsichtlich ihrer Beständigkeit theilt man die Farben in ächte, unächte und Mode-Farben ein. Unter ächten Farben versteht man solche, die der bleichenden Kraft des Sonnenlichtes, so wie dem Einflusse von Luft, Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und der Seife widerstehen. Gegen Chlor und concen-

740

trirte Mineralsäuren, besonders Scheidewasser, verhält sich keine organische Farbe als ächte. Un ächte Farben sind umgekehrt solche, die schnell vom Sonnenlichte gebleicht werden, und die, obgleich sie von Wasser nicht ausziehbar sind, doch von Lauge, schwachen Säuren und Seife theils ausgezogen, theils in ihrer Farbe verändert werden. Modefarben sind endlich solche, die nur in dem Zeuge eintrocknen, onne sich dabei zu befestigen und die sich daher auswaschen und nach Belieben umwechseln lassen.

Die Stoffe, durch deren Mitwirkung man die Farben auf das zu färbende Zeug befestigt, werden Beitzmittel (Mordants) genannt, und haben ihren Namen von dem figürlichen Ausdruck, die Farbe auf das Zeug gleichsam einzubeilsen. Die Anzahl der Beizmittel ist sehr gering; das vorzüglichste davon ist der Alaun (schwefelsaure Kali-Thonerde), in dem man nicht selten einen Theil der Schwefelsäure gegen eine schwächere Säure austauscht, um die Verwandtschaft des Zeuges zur Thonerde zu erleichtern; es wird daher der Alaun gewöhnlich zuvor mit Weinstein (zweifach weinsaurem Kali) vermischt, wodurch sich weinsaure Thonerde bildet, oder mit Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd), wodurch schwefelsaures Bleioxyd ausgefällt wird, das nach dem Abseihen in der Flüssigkeit essigsaure Thonerde, mit dem überschüssigen Alaun und schwefelsauren Kali zurückläßt. Für einige wenige Farben wird als Beitzmittel Zinnsalz (Zinnchlorür) und ein Gemenge von diesem mit schwefelsaurem Zinnoxydul (das Bancroft'sche Beitzmittel) angewendet. Noch seltener werden Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul gebraucht. Unter den organischen Producten wird als Beitzmittel ein Galläpfelaufguls, d. h. eine Auflösung von Eichengerbstoff, Das Beitzen geschicht a) dadurch, daß die benutzt. Stoffe mit der Auflösung des Beitzmittels bei einer bestimmten Temperatur digerirt werden, die besonders bei Wolle bis zum Kochen gehen kann, während sie dagegen für Baumwolle und Leinen + 35° bis 40° nicht übersteigen darf. Hierbei vereinigt sich das Zeug mit einer Portion des aufgelösten Beitzmittels, schlägt es aus seiner Auflösung nieder, so daß das Zeug mit reinem Wasser ansgewaschen werden kann, ohne jenes zu verlieren. Es ist nie bestimmt untersucht worden, ob, wenn das Beitzmittel ein Salz ist, das ganze Salz vom Zeug absorbirt, oder ob es auf die Weise zersetzt wird, daß das Aufgenommene einen Ueberschuss an Basis enthält: Mehrere nehmen Letzteres an. Durch den Theil des Beitzmittels, den das Zeug nur in chemischer Verbindung enthält, bekommt es die Eigenschaft, aus der Auflösung von Farbstoffen den Farbstoff in einer solchen Verbindung auf sich niederzuschlagen, daß er durch Wasser nicht mehr ausgewaschen werden kann. Geschah z. B. das Beitzen mit Alaun, so befestigt sich auf das Zeug dieselbe unlösliche Verbindung, die eine Auflösung von Alaun aus der Auflösung des Farbstoffs niedergeschlagen haben würde. b) Bisweilen vermischt man das Beitzmittel mit der Auflösung des Farbstoffs, die dann am liebsten von der Natur sein müssen, daß sie sich nicht einander niederschlagen; werden aber nachher die Stoffe mit diesem Gemische digerirt, so schlagen sie eine Verbindung von den Bestandtheilen des Beitzmittels mit dem Farbstoff auf sich nie-Diels beweist, dass der Prozels des Färbens mit der. Beitzen nicht bloß darin besteht, dass das Beitzmittel den Farbstoff niederschlägt, sondern daß auch die Verwandtschaft des Zeuges zu dieser sich niederschlagenden Verbindung auf eine bestimmte Art mitwirkend ist. c) Bisweilen wird ein gebeitztes Zeug in der gemischten Auflösung des Farbstoffs und des Beitzmittels gefärbt.

Das Beitzmittel befestigt nicht allein die Farbe in dem Zeug, sondern macht sie auch dauerhafter, so daßs sie nachher nicht so leicht vom Lichte zerstört wird. Ist die Farbe einmal von der Sonne ausgebleicht, so ist das Zeug nachher in demselben Zustand, wie nach dem Beitzen, und wird es von Neuem in eine Auflösung desselben Farbstoffs gelegt, so färbt es sich von Neuem. Färbt man z. B. Baumwollenzeug, wovon man die eine Hälfte in Alaun gebeitzt hat, mit einer Safranauflösung, so färbt sich der gebeitzte Theil viel stärker als der ungebeitzte, und verliert auch seine Farbe beim Bleichen in der Sonne viel später. Ist auch der gebeitzte Theil gebleicht worden, so läßt er sich in der Safranauflösung wieder färben, und dieß kann mehrere Male wiederholt werden.

Mehrere Schriftsteller rechnen zu den Beitzmitteln auch solche Stoffe, die in der Färberei theils zur Auflösung der Forbstoffe, wie z. B. Alkalien, theils zur Modification ihrer Farbennüancen dienen, wie sowohl Säuren als Alkalien, allein diels ist eine Verwechselung der Bewiffe. Mehrere, vermittelst Beitzen schon auf das Zeng befestigte Farben orleiden, durch den Einfluß anderer Stoffe, Farbenveränderungen, die man bisweilen zur Erhaltung einer klareren Farbe benutzt, was man Schönen nennt. Einige, durch Zinnchlorür auf das Zeug befestigte Farben verändern dadurch ihre Farbe in der Luft, daß das beim Beitzen auf das Zeug befestigte Oxydul des Zinns sich höher oxydirt, und da es im Zustand von Oxydul auf die Farbe wie eine Basis reagirt, wodurch blaue und purpurne Nüancen entstehn, so bringt es als Oxyd die Reaction von Säuren hervor, und die Farbe wird heller und reiner roth.

Die zu färbenden Stoffe müssen zuvor gereinigt und, für Flarere Farben, ganz weiß, d. h. gebleicht sein. Wolle enthält in ihrem natürlichen Zustand eine fettige, von der Haut des Schaafes abgesonderte Substanz, deren Menge, bei den feineren Wollensorten, im Verhältniß zum Gewicht der Wolle größer ist, als bei den gröberen, und über deren Natur ich an ihrem Orte reden werde. Sie muß weggeschafft und Wollenzeuge müssen von Fett und anderen, beim Spinnen und Weben hinzugekommenen fremden Stoffen befreit werden, worauf man sie bleicht, theils in Wasser, das mit schweflichter Säure imprägnirt ist, theils auf die Art, daß man sie noch feucht in einen dichten Behälter legt, in dem man Schwefel verbrennt; in beiden Fällen wird die Wolle von der schweflichten Säure gebleicht und wird weiß. Seide enthält ebenfalls in ihrem rohen Zustand  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts einer fremden thierischen Substanz, von der sie durch Kochen in einer Auflösung von Seife befreit werden muß. Ihre natürliche gelbe Farbe wird dann durch abwechselndes Bleichen in schwachem Chlorwasser und in einer verdünnten Auflösung von schweflichtsaurem Gas in Wasser weggenommen. Leinen und Baumwolle müssen gebeucht, d. h. mit theils kaustischem, theils kohlensaurem Alkali behandelt, und abwechselnd durch das Sonnenlicht, oder durch Behandlung mit Chlor oder dem gewöhnlichen bleichenden Kalksalze gebleicht werden.

Das Beitzen und Färben erfordert eine Menge von Handgriffen, um alle Theile der Stoffe mit dem Beitzmittel und der Farbe gleich zu durchtränken; denn durch Anwendung der bekannten Beitzmittel und Farbstoffe eine Farbe auf die Stoffe zu befestigen, ist weiter keine Kunst, aber darin besteht das Kunstmäßige, daß die Färbung der Waare nicht durch hellere und dunklere Stelten ungleichförmig und fleckig werde. Als Aushülfe hierbei hat man das Färben in verschlossenen Kesseln, aus denen die Luft ausgepumpt werden kann, vorgeschlagen, weil oft die zwischen den Fasern der Waare befindliche Luft das Eindringen der Farbauflösung (Färberbrühe) verhindert. Da nur die Anführung der wissenschaftlichen Grundsätze, auf denen die Färbekunst im Allgemeinen beruht, nicht die Ausübung der Kunst selbst, hierher gehört, so muss ich letztere hier übergehen.

<sup>•</sup> Einige Farben für Zeuge sind gänzlich unorganichen Ursprungs, wie z. B. die gelbe von chromsaurem Bleioxyd, und die blaue von Berlinerblau. Diese Farben werden erhalten, wenn das Zeug im ersteren Falle in einer Auflösung von Bleizucker, und im letzteren in einer gesättigten Auflösung von Eisen in Königswasser gebeitzt, und darauf das mit Bleizucker gebeitzte Zeug in einer Auflösung von chromsaurem Kali, und das in der Eisenauflösung gebeitzte in einer mit Salzsäure vermischten Auflösung von Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) gefärbt wird. Schwarz wird gefärbt, nach dem Beitzen in einem Aufguls eines oder mehrerer gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffe, z. B. Galläpfel, Bärentraube (Arbutus uva ursi), Sumach, Campechenholz, mit einer Auflösung von Eisenvitriol und Weinstein, und diese Farbe ist also das auf die Waare chemisch befestigte schwarze Pigment der Dinte.

Einige Schriftsteller führen Einiges über das, was sie Animalisation von Leinen und Baumwolle nennen, an, worunter sie eine vermuthete Veränderung der Pflanzenfaser verstehen, durch welche sie dieselbe Begierde, sich mit dem Farbstoff zu vereinigen, bekommen soll, die Wolle oder die Faser von thierischem Ursprung hat. Zu solchem Endzweck wird z. B. beim Färben von Leinen und Baumwolle mit Krapp Schaafmist zugesetzt; da man aber in denjenigen Färbereien, wo man diese schmutzige Einmischung nicht anwendet, mit Krapp eine eben so schöne und beständige Farbe erhält, so hat man großse Ursache zu glauben, daß diese sogenannte Animalisation auf einer theoretischen Voraussetzung beruhe, die niemals gründlich untersucht worden ist und sich daher beibehalten hat.

Zu der Färbekunst gehört auch die Cattundruckerei, in der man Figuren von einer oder mehreren Farben auf Baumwolle druckt. Seltner werden wollene Zeuge zum Drucken angewendet. Dieses Drucken wird theils mit ausgeschnittenen Formen, theils mit Walzen bewerkstelligt. Die substantiven Farben werden, mit Gummi oder Stärkekleister verdickt, so daß sie nicht auseinander-Hiefsen, auf die Form gebracht, abgedruckt, und das Verdickungsmittel dann nach der Befestigung der Farbe mit Wasser ausgewaschen. Die adjectiven werden theils mit dem Beitzmittel und Gummi vermischt aufgedruckt, theils druckt man mit einer verdickten Auflösung des Beitzmittels auf das Zeug, wäscht nachher das Gummi aus und färbt dann das Stück wie gewöhnlich. Die Farbe haftet dann auf den gebeitzten Figuren, und läßt sich aus dem übrigen Zeuge auswaschen. Diels kann auch so

# 746 Chem. Grundsätze d. Färbekunst.

bewerkstelligt werden, daß man mit mehreren Beitzmitteln druckt, die in derselben Farbbrühe ungleiche Farbennüancen hervorbringen. Zuweilen beitzt man das ganze Stück Zeug, und bedruckt es dann mit einer Substanz, die das Beitzmittel wegnimmt. Diels nennt men Reservage. So z. B. druckt man nach der Alaunbeitze mit Weinsäure, die mit Gummi vermischt ist, oder mit Citronensäure, Oxalsäure, zweifach schwefelsaurem Kali oder arseniksaurem Kali. Wird dann das Zeug ausgewaschen, so wird das Beitzmittel von diesen Stellen weggelöst, und beim Ausfärben haftet dann die Farbe nicht darauf. Gewöhnlich werden sie nachber mit anderen Farben bedruckt. Für substantielle Farben hat man andere Wege. Man druckt z. B. das gefärbte Zeug mit Chlorwasser und Gummi, wobei das Chlor die einmal aufgesetzte Farbe zerstört; bei der Reservage für Indigo druckt man vor dem Ausfärben mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder mit Quecksilbersublimat, die den Indigo, ehe er auf das Zeug kommt, oxydiren. Zuweilen druckt man, als Reservage, mit einem Gemenge von Fett und Thon, um die Einsaugung der Farbe mechanich zu verbindern. -Beim Cattundrucken wendet man eine Menge kleinerer chemischer Prozesse an, und durch die in neuerer Zeit gemachten Fortschritte in der Kenntniß der Eigenschaften der Farbstoffe, hat dieser Erwerbszweig bedeutend gewonnen. Obgleich viele der beim Cattundrucken vorkommenden chemischen Operationen interessant genug sind, um hier erwähnt zu werden, so muss ich sie doch, um nicht ger zu weitläufig zu werden, übergehen.

Untersuchungen einzelner Theile verschiedener Pflanzen, merkwürdig wegen ihrer Anwendung in der Heilkunde, der Technologie, der allgemeinen Haushaltung, oder auch wegen eigener, in denselben enthaltener Pflanzenstoffe.

Außer den nun angeführten Pflanzenstoffen, hat die Chemie aus einer Menge von Pflanzen eigenthümliche und

und von anderen so bestimmt unterschiedene Stoffe ausgezogen, daß man sie auch mit bestimmten Namen bezeichnet hat, wie z. B. Caffein, Piperin, Gentianin, Cathartin etc. Gegenwärtig ist es schwer, diesen Stoffen in der Classification ihre Stelle zu geben. Wahrscheinlich sind in den Pflanzen der gleichen natürlichen Pflanzengruppen gemeinschaftliche Bestandtheile enthalten, und in den Unterabtheilungen dieser wieder andere, für jede Unterabtheilung gemeinschaftliche; und es ist wahrscheinlich. daß diese Stoffe in dem Ganzen in einem bestimmten Verhältnisse zu dem natürlichen Pflanzensysteme stehen, welches demnach die sicherste, wissenschaftliche Grundwahl für die Aufstellung der specielleren chemischen Producte des Pflanzenreichs abgeben würde. Aber die Wissenschaft ist noch nicht zu dem Grade von Entwickelung gekommen, daß sich auf das natürliche System etwas bauen ließe, denn die Anzahl von untersuchten Pflanzen und entdeckten Stoffen ist so geringe, daß der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen den zerstreuten Theilen noch gänzlich fehlt. Ich werde daher hier, weil bei Abhandlung der Stoffe eine gewisse Ordnung befolgt werden muß, eine ganz empirische wählen, die nämlich, daß analoge Pflanzentheile, wie Wurzeln, Rinden etc., zusammen beschrieben werden und ihre Ordnung durch den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen bestimmt wird.

Ich habe aber nicht die Absicht, alle die Pflanzentheile, die man einer analytischen Untersuchung unterworfen hat, hier anzuführen, sondern nur solche, die wegen ihrer Anwendung Interesse haben, oder solche, die durch die Analyse merkwürdig geworden sind, d. b. worin man eigenthümliche und gut characterisirte Stoffe gefunden hat.

### Wurzeln.

Außer der Verrichtung, aus der Erde die, zur Ausbildung der Pflanzen nöthigen Theile einzusaugen, haben *III.* 48 die Wurzeln auch noch die Bestimmung, nach Beendigung der vorzüglichsten Erscheinungen der Sommer-Vegetation, neues Material für das erste Auswachsen im nächsten Jahre vorzubereiten und aufzubewahren. Gewöhnlich verdanken die in der Heilkunde angewendeten Wurzeln einem solchen Vorrathe ihre Wirksamkeit, und die rechte Zeit für ihre Herausnahme aus der Erde ist deshalb der Herbst, nachdem alle Vegetation beendigt ist. Sie erhalten sich den ganzen Winter über unverändert, und können auch in den ersten Frühlingstagen gesammelt werden, aber dann findet man sie schon oft mit Saft gefüllt, sie sind dann schwer zu trocknen und schrumpfen zusammen. Verschiedene Wurzeln können auch ohne Nachtheil das ganze Jahr über eingesammelt werden.

Ich werde hier die Wurzeln folgender Pflanzen anführen.

Acorus Calamus. Die Calmuswurzel ist von Trommsdorff untersucht, der in der frischen Wurzel flüchtiges Oel (p. 486.) fand, das nur 0,1 von 100 Th. der Wurzel betrug. Außerdem enthält sie ein weiches Harz 2,3, Extraktivstoff von scharfem und zugleich süßlichem Geschmack, mit etwas Chlorkalium, 3,3, Gummi mit etwas phosphorsaurem Kali 5,5, inulinartige Stärke 1,6, Holzfaser 21,5 und Wasser 65,7. Ihr scharfer beifsender Geschmack rührt vom Oel her.

Allium sativum. Der Knoblauch giebt, nach Cadet, beim Auspressen einen dicken und schleimigen Saft, der schwach Lackmuspapier röthet und sich nicht, ohne vorhergegangene Verdünnung mit Wasser, filtriren läßt. Durch Aufkochen, sowie durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure, wird Pflanzeneiweiß daraus niedergeschlagen. Der filtrirte Saft giebt mit Eisenvitriol und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul weiße Niederschläge; der durch letzteres wird nach 12 Stunden rosenroth. Galläpfelinfusion bewirkt einen grauen Niederschlag. 20 Pfund Knoblauch geben bei der Destillation mit Wasser 1<sup>‡</sup> Loth des pag. 498. erwähnten Oeles. Wird das im Destillirgefäße zurückbleibende Decoct warm ausgegossen, so gelatinirt es beim Erkalten und hinterläßt nach dem Eintrocknen eine sehr stark leimende Masse, die selbst zum Zusammenkitten von Glas gebraucht werden kann. Näher sind die Bestandtheile des Knoblauchs nicht untersucht worden.

Allium Cepa. Die Zwiebeln liefern nach dem Zerreiben und Auspressen einen farblosen Saft, der in hohem Grade ihren Geruch besitzt und sich in Berührung mit der Luft allmählich rosenroth färbt. Er reagirt sauer, wird von Oxalsäure, von Kalkwasser, von Kali, von Bleizucker und von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Bei der Destillation wird er unklar, giebt ein mit etwas flüchtigem Oel vermischtes Wasser und setzt ein gelbliches Coagulum ab, das aus Pflanzeneiweiß und Oel besteht, welches letztere sich durch Alkohol ausziehen läßt. Die gekochte Auflösung enthält Zucker, wovon ein Theil Mannazucker ist, der sich aber nur durch Gährung, wobei der andere Zucker zerstört wird, abscheiden läßt, indem er alsdann beim Verdampfen der gegohrenen Flüssigkeit anschießt. Fourcroy und Vauquelin, welche diesen Umstand zuerst bemerkten, glaubten daher, der Mannazucker werde bei der Gährung gebildet. Im Uebrigen fanden sie, außer Zucker, Gummi und sauren phosphorsauren und citronensauren Kalk.

Althae officinalis. Die Althaewurzel ist wegen ihres großen Gehaltes an Pflanzenschleim merkwürdig, und ist es neuerlich noch mehr wegen des daraus darstellbaren krystallisirten Stoffes geworden. Sie enthält, wie der Salep, sowohl Schleim als Stärke, von denen ersterer durch kaltes Wasser ausziehbar ist und damit eine schleimige Flüssigkeit bildet, die durch Jod nicht gebläut wird; wird aber das Ungelöste mit Wasser gekocht, so wird dieses bei Zusatz von Jod blau, zum Beweise, daßs sich Stärke aufgelöst hat. Wird geschälte Althaewurzel fein zerhackt und dann mit Alkohol von 0,795 in einem steinernen Mörser gestampft, so wird der Alkohol milchigt; läßt man ihn dann sich klären, gießt ihn wiederum auf die Wurzel und stampft sie damit, so kann

man auf diese Art, nach Link, eine Menge vom schleimigen Bestandtbeil der Wurzel aufschlämmen, der sich darin in Gestalt kleiner, stärkeartiger Körner, die sich im Alkohol aufschlämmen, eingesprengt befindet. Nach dem Sammeln und Trocknen sind sie gelblich, unter dem Microscop durchscheinend und einer etwas gelblichen Stärke sehr ähnlich. Diese Körner werden nur partiell von kaltem Wasser aufgelöst, welches den Schleim auszieht; kochendheißes Wasser löst aber auch die Stärke auf und läßt eine geringe Menge einer unbestimmten Materie zurück. Kocht man die Althaewurzel mit Wasser aus und dampft das Decoct zur Extraktdicke ab, so kann man, durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol, den Schleim ausfällen, wobei der Alkohol, außer etwas Schleim, einen Extraktivstoff von einem eigenen süßlichen Geschmack aufnimmt. Der Schleim der Althaewurzel ist in kaltem Wasser auflöslich; seine frische Auflösung ist farblos, wird aber durch Aussetzen an die Luft, so wie durch Abdampfen, gelb und nachher braun. Er löst sich auch, besonders im Kochen, in wässrigem Spiritus auf, ist aber in wasserfreiem Alkohol unauflöslich. Seine Auflösung wird von neutralem essigsauren Bleioxyd mit gelber, von essigsaurem Kupferoxyd mit grüner, und von salpetersaurem Ouecksilberoxyd mit weißer Farbe gefällt; sie wird aber weder von schwefelsaurem Eisenoxyd noch Eisenoxydul gefällt. Von Galläpfelaufguls wird sie stark wie Stärke niedergeschlagen, und dieser Niederschlag ist in + 60° warmem Wasser mit gelber Farbe auflöslich. - Nach Link's Versuchen giebt dieser Schleim mit Salpetersäure keine Schleimsäure, aber bei der trocknen Destillation Ammoniak, er enthält also Stickstoff. Aus seiner Auflösung im Wasser erhielt Link kleine rhomboëdrische Krystalle, die in Wasser schwerlöslich waren, von Säuren wenig, wohl aber von Alkali, so wie von kochendheißem Alkohol, aufgelöst wurden. Beim Erhitzen schmolzen sie zuerst und verkohlten sich dann. Link vermuthete, sie könnten, in der Althaewurzel schon fertig gebildete, Schleimsäure sein.

Neuerlich hat Bacon angegeben, daß wenn man die Althaewurzel mit Wasser auszieht und das eingetrocknete Extrakt hierauf so lange mit Alkohol kocht, als dieser sich noch beim Erkalten trübt, man einen krystallinischen Niederschlag erhalte, den er für ein Salz aus Aepfelsäure mit einer vegetabilischen Salzbasis, die er Althaein nennt, hält. Diese krystallinische Substanz löst sich leicht in Wasser auf und schielst aus einer bis zur Syrupsdicke abgedampften Auflösung in grünen sechsseitigen Prismen an. Wird ihre Auflösung mit reiner Talkerde gekocht und filtrirt, so soll die Base von der Säure getrennt, aber dennoch in grünen, sechsseitigen Prismen angeschossen erhalten werden. Spätere Versuche scheinen zu zeigen, dass diese krystallinische Substanz keine Basis ist, dass sich ihre grüne Farbe mit thierischer Kohle wegnehmen läßt, und daß man sie dann in farblosen, sechsseitigen Prismen erhält, die wenig Geschmack haben, in der Luft unveränderlich sind, sich leicht in Wasser, und schwer in Alkohol auflösen.

Alpinia Galanga. Die Galgantwurzel ist von Bucholz analysirt worden, der darin fand: flüchtiges Oel 0,5, ein weiches Harz von brennendem Geschmack 4,9, schwach zusammenziehend schmeckenden Extraktivstoff 9,7, Gummi 8,2, Pflanzenschleim 41,5, Holzfaser 21,65, Wasser 12,3 (Verlust 1,3). — Nach Morin ist darin noch enthalten Stärke, eine eigene stickstoffhaltige, dem Fleischextrakt ähnliche Materie, essigsaures Kali und oxalsaure Kalkerde.

Amomum Curcuma, auch Curcuma longa genannt. Die Curcuma, deren Farbstoff schon pag. 671. erwähnt wurde, ist von John, so wie von Pelletier und Vogel, analysirt worden. Nach ersterem enthält sie: ein gelbes flüchtiges Oel 1,0, ein gelbbraunes, dem Gummigutt sehr ähnliches Harz 12,0, Gummi 14,0, Holzfaser 57,0, woraus noch durch Kali etwas ausgezogen wird; Salze, aus einer Pflanzensäure mit Kali und Kalk bestehend, Chlorkalium, phosphorsaures Kali, phosphorsauren Kalk, nebst etwas Eisen- und Manganoxyd 5,0. Vogel und Pelletier fanden darin ein stark riechendes, flüchtiges Oel, Gummi, gelben Farbstoff, braunen, dem Extraktabsatz ähnlichen Stoff, ein stärkeartiges Satzmehl und Holz.

Amomum Zedoaria. Nach Bucholz enthält der Zittwer ein brennend schmeckendes, campherartiges flüchtiges Oel 1,42, ein aromatisches, bitteres, weiches Harz 3,60, ein gewürzhaft und bitter schmeckendes Extrakt, verunreinigt durch etwas Harz, Chlorkalium und schwefelsaures Kali 11,75, Gummi 4,5, Pflanzenschleim 9, Stärke 3,60, durch kaustisches Kali aus der Holzfaser aufgelöste Stärke 8,0, nebst einem anderen Stoff 31,2, Holzsubstanz 12,89, Wasser 15,0 (Ueberschuß 0,96). Nach Morin ist auch im Zittwer eine stickstoffhaltige, dem Fleischextrakt ähnliche Substanz enthalten.

Amomum Zingiber. Der Ingwer ist ebenfalls von Bucholz analysirt worden. In der weißen Varietät fand er: ein blaß weniggelbes, dünnflüssiges flüchtiges Oel mit dem Geruch des Ingwers 1,56, ein scharfes aromatisches, weiches Harz 3,60, ein in wasserfreiem Alkohol, so wie in Wasser lösliches Extrakt, von wärmendem, bitterem Geschmack 0,65, ein in wasserfreiem Alkohol unlösliches, scharfes und säuerliches Extrakt 10,5, Gummi 12,5, pflanzenschleimähnliche Stärke 19,75, Pflanzenschleim 8,3. in Kali löslichen Extraktabsatz 26,0, Holzsubstanz 8, Wasser 11,9 (Ueberschuß 2,31). Morin bekam bei der Analyse des Ingwers ein ähnliches Resultat; wenn man aber, nach seiner Angabe, den Ingwer, nach dem Ausziehen mit Alkohol, mit kaltem Wasser behandelt und das so erhaltene Extrakt mit Alkohol vermischt, so schlägt dieser Gummi nieder, während ein, durch Abdampfung des Alkohols zu erhaltender, dem Fleischextrakt ähnlicher Stoff zurückbleibt. Er scheint das scharfe, säuerliche Extrakt von Bucholz zu sein. Nach Morin giebt der mit Wasser und Alkohol ausgezogene Ingwer, beim Zerstoßen in Wasser, Stärke, die sich aus dem Wasser abscheiden läßt und alle Charactere der Stärke hat.

Anchusa tinctoria. Die Alkannawurzel enthält, besonders in der Rinde, einen rothen Farbstoff, dessen schon pag. 656. erwähnt ist. John fand in der Wurzelrinde: 5,5 Farbstoff, 6,5 Gummi, 1,0 löslichen Extraktivstoff, 65,0 in Keli löslichen Extraktabsatz (Verlust 4,25). Dagegen fand er in dem Holze der Wurzel wenig mehr als Holz, worin sehr wenig von den übrigen, in der Rinde vorkommenden Stoffen enthalten war.

Angelica Archangelica. Die Angelicawurzel ist von John und von Bucholz und Brandes untersucht worden. Ersterer fand darin: eine unbestimmte, geringe Menge eines farblosen, brennend schmeckenden flüchtigen Oels, ein weiches, eben so schmeckendes Harz 6,7, ein bitteres Extrakt 12,5, Gummi 33,5, Inulin 4,0, in Kali löslichen Stoff 7,3, Holzfaser 30,0, Wasser (und Verlust) 6. Bucholz und Brandes fanden: ungefähr 0,7 flüchtiges Oel, 6,02 weiches Harz, von ihnen Angelicabalsam genannt, 26,40 Extraktivstoff, 31,75 Gummi, 5,40 Stärke (nicht Inulin), 0,66 Extraktabsatz, 0,97 Pflanzeneiweißs, 17,5 Wasser (Verlust 2,0). Die hier angeführten Mengen von Stärke und Gummi waren zum Theil mit Kali ausgezogen. Die medicinische Wirksamkeit der Angelica scheint hauptsächlich auf dem so genannten Balsam zu beruhen, worüber sie Folgendes angeben: Man erhält ihn durch Extraction der trocknen Wurzel mit Alkohol und Behandlung des daraus bereiteten Extraktes mit Wasser, welches den Extraktivstoff auflöst. Dieser Balsam ist syrupsdick und schwarzbraun, riecht stark und angenehm nach Angelica, schmeckt zuerst bitter und hierauf gewürzhaft und brennend. Er wird von concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe aufgelöst, von Kalilauge beim Erwärmen aufgenommen, giebt mit Ammoniak ein nach Angelica stark riechendes Liniment, und löst sich leicht, mit gelber Farbe, in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Mandelöl auf.

Anthemis Pyrethrum. Nach John's Analyse enthält die Bertramwurzel ein flüchtiges, aber fast geruchloses Oel, eine Spur von Campher, 1,7 scharfes, weiches Harz, 11,7 bitteres Extrakt, 20,0 Gummi, 40,0 Inulin, 25,0 Holz mit etwas in Kali löslicher Substanz, 1,6 Wasser (und Verlust). — Gautier fand in dieser Wurzel: Spuren von flüchtigem Oel, 5 weiche fett- oder harzartige Substanz, 14 gelben, extraktartigen Farbstoff, 11 Gummi, 33 Inulin, 35 Holzfaser und Spuren von Chlorcalcium. Die Eigenschaft der Bertramwurzel, beim Kauen Speichelfluß zu erregen, gehört dem weichen Harz an, welches sich durch Aether unmittelbar aus der Wurzel ausziehen läfst. Es wird in der Kälte hart, schwimmt auf Wasser, riecht stark und schmeckt scharf und brennend.

Aristolochia Serpentaria. Bucholz fand in dieser Wurzel: flüchtiges Oel 0,5, grüngelbes, weiches Harz 2,85, Extraktivstoff 1,70, gummiartigen Extraktivstoff (Seifenstoff) 18,10, Holzfaser 62,4, Wasser 14,5. ---Chevallier fand, bei Untersuchung dieser Wurzel, in von ihm nicht bestimmten relativen Quantitäten, flüchtiges Oel, hartes Harz, gelbes scharfes Extrakt, Gummi, Stärke, Pflanzeneiweiß, Aepfelsäure und Phosphorsäure, zum Theil mit Kali und Kalk gesättigt, und Holzsubstanz. Die medicinischen Wirkungen der Wurzel leitet er von dem scharfen gelben Extrakt her, welches er dadurch abschied, daß das Decoct der Wurzel filtrirt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol gekocht wurde, der einen großen Theil des Gefällten auszog. Nach dem Abdampfen dieser Auflösung und Behandlung des Rückstandes mit Wasser, blieb Harz ungelöst zurück, und die Auflösung in Wasser enthielt den wirksamen Bestandtheil. Diese Auflösung ist goldgelb, schmeckt äußerst bitter und bewirkt ein reitzendes Gefühl im Schlunde. Die Alkalien färben sie braun; von Salzen von Quecksilber, Silber. Kupfer und Eisen wird sie nicht gefällt, eben so wenig von Bleizucker, dagegen aber nach einer Weile von Bleiessig. Wird der aus dem Decocte mit Bleizucker erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nur eine gummiartige Substanz aufgelöst, und es bleibt der scharfe Stoff mit dem Schwefelblei ungelöst.

Arum maculatum. Die Aronswurzel enthält nach den Versuchen von Bucholz: fettes Oel 0,6, zuckerhal-

### Wolverley. Haselw. Asclepias vincetox. 755

tiges Extrakt 4,4, Gummi 5,6, Pflanzenschleim 18,0, Stärke mit etwas Feuchtigkeit 71,4. — Diese Untersuchung ist eigentlich mit der trocknen Wurzel angestellt worden. So wie sie im Frühjahr frisch aus der Erde genommen wird, enthält sie einen scharf schmeckenden Milchsaft, d. h. eine Auflösung von Gummiharz, der auf der Haut Entzündung erregt; der darin enthaltene scharfe Stoff ist aber sehr flüchtig oder leicht zerstörbar. Man schreibt deshalb vor, die Wurzel in verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Arnica montana. Die Wurzel der Wolverley ist von Pfaff untersucht worden, der darin fand: flüchtiges Oel 1,5, ein scharfes Harz 6,0, einen Extraktivstoff, äbnlich dem Gerbstoff, der die Eisensalze grün färbt, 32,0, Gummi 9,0, Holzfaser 51,2. — Das Harz scheint der wirksame Bestandtheil der Wurzel zu sein; es wird von Alkohol mit grünbrauner Farbe aufgelöst und hat einen etwas bitteren und scharfen, zusammenziehenden Geschmack.

Asarum europaeum. Die Haselwurzel ist von Lassaigne und Feneulle untersucht worden. Sie fanden darin: Asar, das ich schon p. 506. beschrieben habe, ein scharfes, fettes Oel, ein brechenerregendes Extrakt, Gummi, Extraktabsatz, Stärke, Holzfaser, nebst Salzen von Citronensäure, Aepfelsäure und Essigsäure mit Kali, Kalk und Ammoniak. Als ein Decoct der Haselwurzel mit Bleizucker vermischt wurde, so fiel citronensaures und äpfelsaures Blei nieder, und als das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit bis zur Extraktdicke abgedampft worden war, schlug Alkohol ein Gummi daraus nieder und nahm eine Substanz auf, die nach Abdampfung des Alkohols zurückblieb. Sie war gelbbraun, von bitterem, ekelhaften Geschmack, in Wasser leichtlöslich, woraus sie durch Bleiessig und Galläpfelaufguß gefällt wurde. Eingenommen, machte sie Ekel und Neigung zum Erbrechen.

Asclepias Vincetoxicum. Nach Feneulle ist in dieser Wurzel enthalten: ein eigner, brechenerregender, vom Emetin verschiedener Stoff, ein Harz, ein fettes,

wachsartiges Oel, Gummi, Stärke oder vielleicht Inulin, Spuren von einem flüchtigen Oel, Gallertsäure, Holzfaser und Salze von Kalk und Kali mit Aepfelsäure, nebst oxalsaurem Kalk. Zur Abscheidung des emetischen Stoffes bereitet man ein Decoct von der Wurzel, fällt mit Bleizucker, filtrirt den Niederschlag ab, nimmt das überschüssig zugesetzte Blei im Decoct durch Schwefelwasserstoff weg, dampft zum Extrakt ab, aus dem Alkohol Gummi niederschlägt und den emetischen Stoff, nebst Harz, aufnimmt, welches in sofern von gewöhnlichen Harzen abweicht, als es sich in Menge in Wasser auflöst, wenn es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel gemengt ist. Aus der abgedampften Alkohol-Auflösung zieht Wasser den emetischen Stoff aus. Durch wiederholtes Abdampfen und Wiederauflösen befreit man ihn vom Harz. Dieser emetische Stoff ist blaßgelb, wird in der Luft feucht, ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether löslich, besitzt keine basische Eigenschaften, enthält keinen Stickstoff und erregt, in einer Gabe von 3 Gran, Erbrechen. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig, Quecksilbersublimat und, nach einer Weile, auch von Galläpfelinfusion gefällt.

Aspidium Filix mas. In der Farrenkrautwurzel fand Morin: ein flüchtiges Oel in sehr geringer Menge, ein fettes Oel, nicht krystallisirbaren, aber gährungsfähigen Zucker, Stärke, Gerbstoff, Gallertsäure, Aepfelsäure und Galläpfelsäure, verbunden mit Kalk und Kali, phosphorsauren Kalk und Holzfaser, deren Asche Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd hinterliefs. — Die medicinische Wirksamkeit der Farrenkrautwurzel kommt dem fetten Oele zu, dessen Eigenschaft, den Bandwurm abzutreiben, spätere Erfahrungen vollkommen bestätigt zu haben scheinen. Dieses Oel erhält man auf die Art, daß man die zerstoßene Wurzel so lange mit Aether digerirt, als dieser noch etwas aufnimmt, worauf man den größten Theil des Aethers abdestillirt, und das zuletzt Uebrigbleibende dann in einem offenen Gefäßte eindampft; es bleibt dann ein gelbbraunes Oel von ekelhaftem Geruch und sehr unangenehmen Geschmack zurück. Es sinkt in Wasser unter, giebt bei der Destillation mit Wasser etwas flüchtiges Oel, es röthet das Lackmuspapier und setzt in der Ruhe Stearin ab. Es löst sich theilweise in Alkohol auf, aus dem beim Abdampfen Stearin anschiefst, und zuletzt bleibt Elain, vielleicht mit einer gewissen Menge Oelsäure vermischt, zurück. Das vom Alkohol nicht aufgelöste fette Oel ist braun, und hat vorzüglich den Geruch der Wurzel. Durch die leicht zu bewerkstelligende Saponification der fetten Oele bekommt man Margarinsäure, Oelsäure und etwas Essigsäure, aber keine solche flüchtige Säure, wie aus dem Crotonöl oder dem Oel der weißen Niefswurzel.

Berberis vulgaris. Die Berberitzenwurzel enthält einen gelben Farbstoff, der bisweilen beim Saffianfärben angewendet wird. Diese Wurzel ist von Brandes analysirt worden, der darin folgende Bestandtheile fand: einen braunen, durch Bleizucker ausfällbaren Farbstoff 2,55, einen schön gelben, dadurch nicht fällbaren Farbstoff 6,62, Gummi, mit Spuren von einem Kalksalz, 0,35, Stärke, mit phosphorsaurer und pflanzensaurer Kalkerde 0,2, phosphorsaure und pflanzensaure Kalkerde 0,2, fettes Oel 0,4, Blattgrün 0,025, weiches Harz 0,55, Holzfaser 55,4, Wasser 35 (Ueberschußs 1,3).

Beta altissima. Die Runkelrübe ist, ungeachtet ihrer Anwendung zur Zuckergewinnung, ihren Bestandtheilen nach nicht so genau untersucht, wie viele andere, weniger merkwürdige Wurzeln; wenigstens sind die relativen Proportionen ihrer Bestandtheile nicht bekannt. Nach dem summarischen Resultat einer von Payen angegebenen Untersuchung enthält diese Wurzel folgende, in der Ordnung ihrer Mengen aufgeführte Bestandtheile: Wasser, Zucker, größtentheils krystallisirbar und wenig Syrup, Pflanzeneiweiß, das beim Aufkochen des ausgeprefsten Saftes gerinnt, Gallertsäure, Faserstoff, eine in Alkohol auflösliche, stickstoffhaltige Substanz, einen in der Luft sich dunkelbraun färbenden Extraktivstoff, einen

# 758 Rothe Rübe. Rüben und Kohlrabi. Zaunrübe.

rothen und einen gelben Farbstoff, einen aromatischen Stoff, fettes Oel, saure äpfelsaure Salze von Kali, Ammoniak, Kalk und Eisen, Chlorkalium, salpetersaures Kali und salpetersaures Ammoniak, deren Menge bei stark gedüngter Ackererde größer wird, und endlich oxalsaure und phosphorsaure Kalkerde. Der Zuckergehalt im Runkelrübensaft ist bei verschiedenen, auf demselben Lande gewachsenen Wurzeln ungleich; Payen fand zwischen 5 und 9 Procent vom Gewicht des Saftes.

Beta vulgaris. Die rothen Rüben enthalten dieselben Bestandtheile, wie die vorige, daneben aber noch einen blaßsrothen Farbstoff, der von Alkalien gelb und von Säuren höher roth wird. Bei der zu Salat angewendeten hochrothen Rübe ist die Farbe durch Essig, in den die Rübe gelegt wird, hervorgerufen.

Brassica Rapa. Die Rüben und der Kohlrabi, so allgemein als Speise der Menschen und als Vieh-Futter gepflanzt und gebraucht, sind noch nicht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterzucht. Ihr Saft hat mit dem Runkelrübensaft große Aehnlichkeit; beim Aufkochen gerinnt er stark und setzt Pflanzeneiweiß ab; frisch ausgeprefst ist er farblos, wird aber beim Abdampfen braun und hinterläßt einen Syrup, aus dem nach und nach Zucker in Krystallkörnern anschießt, von dem sich, nach Drappier's Versuchen, bis zu 9 Procent vom Gewicht der Rüben erhalten lassen.

Bryonia alba. Die Zaunrübe hat einen mit den vorhergehenden in vielen Stücken ähnliche Zusammensetzung, sie enthält aber viel weniger Zucker, und statt dessen einen eigenen, bitteren, ziemlich giftigen Stoff, der Bryonin genannt, und zuerst von Vauquelin, und hernach von Brandes und Firnhaber, so wie von Dulong D'Astafort, beschrieben worden ist. Nach Brandes und Firnhaber besteht die Zaunrübe aus: Bryonin, verunreinigt mit etwas Zucker, 1,9, Harz, vermischt mit etwas Wachs, 2,1, weichem Harz 1,3, Schleimzucker 10,0, Gummi 14,9, Stärke 2,0, Gallertsäure 2,5, stärkeartiger Faser 1,0, coagulirtem Pflanzeneiweiß 6,2,

Pflanzenschleim 0,27, Extraktivstoff 1,7, phosphorsaurer Talkerde und Thonerde 0,5, äpfelsaurer Talkerde 1,0, Faserstoff 15,25, Wasser 20. - Nach ihrer Angabe wird das Bryonin auf folgende Art ausgezogen: Man presst die zerriebene Zaunrübe aus, kocht den filtrirten Saft, filtrirt und fällt ihn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag aus, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, trocknet die dabei erhaltene Auflösung ein, und zieht daraus das Bryonin mit wasserfreiem Alkohol aus. Dulong's Methode ist folgende: Aus dem mit etwas Wasser vermischten Saft der Wurzel läßt man die Stärke sich absetzen, die man abscheidet und mit etwas Wasser auswäscht; darauf wird die durchgelaufene Flüssigkeit aufgekocht, wobei sie das Pflanzeneiweiß absetzt, dann filtrirt und zum Extrakt abgedampft. Dieses Extrakt wird mit warmem Alkohol behandelt, so lange, als dieser noch etwas auflöst, worauf man die Auflösung abdestillirt und den Rückstand mit Wasser behandelt, das etwas Harz ungelöst läßt. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme bleibt das Bryonin zurück. Es ist nun eine gelbbraune extraktähnliche Substanz von äußerst bitterem Geschmack. auflöslich in Wasser und Alkohol, leichter aber in einem wässrigen, als in concentrirtem, und unlöslich in Aether. Es enthält Stickstoff und giebt bei der Destillation Ammoniak; es besitzt weder basische noch saure Eigenschaften, und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Chlor ist ohne Wirkung darauf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit einer anfangs blauen, hernach grünen Farbe aufgelöst, die so dunkel ist, daß sie nur in dünnen Schich-Von Salpetersäure wird es zu einer ten sichtbar ist. gelbbraunen, nach I Stunde gelb werdenden Flüssigkeit aufgelöst, aus der Wasser eine hellgelbe Substanz niederschlägt. Gelinde erhitzt, entwickelt sie Stickstoffoxydgas, und nach dem Abdampfen der Säure bleibt ein gelbes Harz zurück. Auch Salzsäure löst es nicht ohne Veränderung zu einer braunen Flüssigkeit auf, aus der Wasser röthliche Flocken niederschlägt. Kaustische Alkalien lösen es ohne Veränderung auf. Seine Auflösung in Wasser

### 760 Cichorienwurz. Meerrettig. Herbstzeitlosenwurz.

wird nicht von Bleizucker, salpetersaurem Bleioxyd, Zinnchlorür, Brechweinstein oder von Zink-, Eisen- oder Kupfersalzen gefällt; sie wird aber gefällt von salpetersaurem Silberoxyd mit weißer, von Goldchlorid mit gelber Farbe und sehr stark von salpetersaurem Quecksilberoxydul und basisch essigsaurem Bleioxyd; eben so, mit graulicher Farbe, von Galläpfelinfusion, welcher Niederschlag in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol aber leichter löslich ist.

Cichorium Intybus. Die Cichorienwurzel, die getrocknet und, wie die Kaffeebohnen, gebrannt, allgemein als ein Surrogat für Kaffee gebraucht wird, ist nur ganz flüchtig von Juch untersucht worden, der darin 0,25 eines bitteren Extrakts, mit Spuren von Zucker und einem Ammoniaksalz, nebst 0,03 Harz fand; das Uebrige war Holzfaser.

Cochlearia Armoracia. Der Meerrettig verdankt seinen eigenthümlich scharfen Geschmack und Geruch dem schon pag. 497. beschriebenen, flüchtigen Oele. Einhof, von dem er analysirt wurde, fand, daß 4 Pfund frischer Meerrettig geben: 3 Pfund und 4 Loth Wasser, 20 Gran flüchtiges Oel, 31<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Gr. Pflanzeneiweißs, 3 Loth 20 Gran Stärke, 3 Loth 2 Gran Gummi und Zucker, 6<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Gran bitteres Harz, 1 Quentchen 41<sup>2</sup>/<sub>4</sub> Gran essigsauren Kalk, schwefelsauren Kalk und freie Essigsäure, und 16 Loth Faserstoff.

Colchicum autumnale. Die Wurzel der Herbstzeitlose, in neuerer Zeit durch das vinum colchici medicinisch merkwürdig geworden, das man für ein specifisches Mittel gegen Gichtanfälle hält, und von dem man glaubt, es sei das *Eau medicinale d'Husson* gewesen, ist von Pelletier und Caventon analysirt worden, nach welchen sie enthält: ein eigenes Fett, das bei der Saponification, außer den fetten Säuren, eine flüchtige, der Sabadillsäure analoge Säure bildete, Gummi, sehr viel Inulin, verunreinigt durch Stärke, gelben Extraktivstoff, saures galläpfelsaures Veratrin und Holzfaser. Diese Wurzel gab nur eine sehr geringe Spur von Asche.

### Columbo. Jalappenwurzel. Corydalis tuberosa. 761

Columbo. Die Abkunft dieser in der Heilkunde häufig und längst gebrauchten Wurzel ist noch nicht bekannt; man glaubt, dass sie von einer Species von Menispermum herstamme. Ihre Zusammensetzung ist von Planche untersucht worden, nach welchem sie enthält: 1 ihres Gewichts Stärke, eine in Wasser lösliche, stickstoffhaltige Materie in ziemlicher Menge, die bald zu verderben anfängt, und die Ursache der leichten Verderbnifs einer Infusion dieser Wurzel ist, einen gelben, bitteren, in Wasser und Alkohol löslichen Stoff, nicht fällbar durch Metallsalze, dem Planche hauptsächlich die medicinische Kraft der Wurzel zuschreibt. Sie giebt 4 ihres Gewichts unlösliche Holzfaser, und enthält außerdem Kalk- und Kalisalze mit Aepfelsäure und Schwefelsäure, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd. Auch fand er darin eine Spur von flüchtigem Oel. Nach Anderen fehlt dasselbe in dieser Wurzel gänzlich.

Convolvulus Jalappa. Nach der Analyse von Cadet de Gassicourt, enthält die Jalappenwurzel: 10,0 Harz (wovon 3,0 von Aether ausgezogen wurden, der nach dem Abdampfen ein weiches Harz hinterließ), 2,5 Stärke, 2,5 Pflanzeneiweiß, 44,0 in Wasser lösliches, gummiartiges Extrakt, 29,0 Holzfaser, 0,8 phosphorsauren Kalk, 1.6 Chlorkalium, 0,6 Salze von einer Pflanzensäure mit Kali, Kalk und Eisen, nebst Gyps, 2,4 Wasser (6,6 Verlust). Indessen kann man die Zusammensetzung dieser Wurzel noch nicht für gekannt ansehen, da 44 Procent ihres Gewichts, unter dem Namen von gummiartigem Extrakt, als eine einzige Substanz zusammenbegriffen sind. Das Decoct dieser Wurzel wird von Galläpfelinfusion stark gefällt und giebt, nach einer Weile, mit Eisenvitriol einen braungelben Niederschlag. Von Bleizucker wird sie stark gefällt, weniger stark von Zinnchlorür. Des Jalappins, welches man für eine vegetabilische Salzbasis gehalten hat, erwähnte ich schon p. 292.

Corydalis tuberosa *(Fumaria bulbosa)*. Die Wurzel dieser Pflanze ist von Wackenroder analysirt worden, welcher darin einen eigenen, zur Klasse der

vegetabilischen Salzbasen gehörenden Stoff fand, den er Corydalin genannt hat. Nach ihm sind in der frischen Wurzel 78,3 Procent Wasser enthalten, und in der getrockneten fand er: 1,84 Pflanzeneiweißs, 17,78 äpfelsaures Corydalin, mit Schleimzucker und etwas Chlorkalium, 21,10 Stärke, 0,81 grünes Harz, mit einer unangenehm schmeckenden fetten Materie, 9,21 Gummi mit äpfelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali, 49,20 Holzfaser. Die Analyse wurde mit der frischen Wurzel angestellt und der Gehalt der trocknen nach dem Verlust der frischen beim Trocknen berechnet. - Da das Corydalin beim Drucke der Abtheilung dieses Lehrbuches, worin die vegetabilischen Salzbasen abgehandelt sind, noch nicht bekannt war, so will ich seine Bereitungsart und vorzüglichsten Eigenschaften hier anführen. - Die getrocknete und grob gepulverte Wurzel wird einige Tage lang mit Wasser maceriren gelassen. Man erhält eine dunkelrothe, das Lackmuspapier röthende Infusion. Sie wird filtrirt und mit so viel Alkali vermischt, bis sie schwach alkalisch reagirt. Es entsteht dadurch ein starker, grauer Niederschlag, den man abfiltrirt. Die zurückbleibende Wurzel wird von Neuem mit durch etwas Schwefelsäure sauer gemachtem Wasser macerirt, wodurch noch mehr Corydalin ausgezogen wird, das man mit Alkali fällt, das aber weniger leicht zu reinigen und daher nicht mit dem zuerst niedergeschlagenen zu vermischen ist. Der Niederschlag wird getrocknet und mit Alkohol so lange gekocht, als dieser noch etwas auflöst, worauf man den größsten desselben wieder abdestillirt. Aus der hierbei zurückbleibenden Flüssigkeit schiefst bisweilen beim Erkalten ein wenig Corydalin in Krystallen an. Die Flüssigkeit wird eingetrocknet und die trockene Masse mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure übergossen, welche das Corydalin mit Hinterlassung von grünem Harz auflöst. Aus der erhaltenen Auflösung schlagen die ersten Antheile hinzugesetzten Alkali's eine dunkele, aus demselben Harze bestehende Masse nieder, dessen Abscheidung man genau abzupassen hat, worauf das Corydalin aus der davon abfiltrirten

trirten Flüssigkeit farblos niedergeschlagen wird, wiewohl es nachher beim Auswaschen einen Stich in's Graue bekommt. In getrocknetem Zustande bildet es leichte, lose, schmutzig-weiße oder grauliche Klumpen, die stark an die Finger abfärben. Es ist geruch- und fast geschmacklos. In Alkohol ist es leicht auflöslich, und um so leichter, je wasserfreier er ist. Diese Auflösung ist grüngelb. Wird sie durch Kochen mit Corydalin gesättigt, so schießs dasselbe beim Erkalten in linienlangen, farblosen, prismatischen Krystallen an, und läßt man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so setzt es sich in feinen Schuppen ab. In dieser Auflösung reagirt es bemerkbar alkalisch auf die Infusionen von Lackmus, Rothkohl und Rosen. Dem unmittelbaren Einfluß des Sonnenlichtes ausgesetzt, wird es dunkler und färbt sich grüngelb, und zwar im erdigen Zustande leichter, als in krystallisirtem. Es schmilzt noch unter + 100° zu einer dunkelgrauen Masse, die in dünnen Splittern durchscheinend und im Bruche krystallinisch ist. Bei einer etwas höheren Temperatur wird es leicht braun, giebt Wasser und Ammoniak, und erstarrt dann zu einer braunen und durchscheinenden Masse. Die grüngelbe Farbe, die das Corydalin im Schmelzen annimmt, scheint seinem liquiden Zustande anzugehören, denn seine Auflösungen in Alkohol und Aether sind ebenfalls grün, obgleich die aufgelösten Krystalle ungefärbt sind und sich aus der Auflösung wieder farblos absetzen. In Wasser löst es sich sehr unbedeutend auf, läßt sich aber durch Schütteln darin aufschlämmen. Wird es mit Wasser gekocht, so echmilzt es und erhebt sich, in Gestalt grüngelber Tropfen, schwimmend auf die Oberfläche. Beim Erkalten wird das Wasser durch eine Portion sich abscheidenden Corydalins unklar. Von Aether wird es sehr leicht aufgelöst. Kaustisches Alkali nimmt mehr davon auf, als Wasser, und diese Auflösung ist grüngelb; deshalb darf man bei seiner Ausfällung das Alkali nicht in großem Ueberschuß zusetzen. - Mit den Säuren bildet es Salze von einem äußerst bitteren Geschmack. Von schwefelsaurem Corydalin giebt es zwei Sättigungsgrade. 49 III.

Das eine ist krystallinisch und wird durch Digestion der Säure mit einem Ueberschuß von Base gebildet; die Flüssigkeit setzt beim Abdampfen das krystallinische, hernach in Wasser schwerlösliche Salz ab. Setzt man etwas Schwefelsäure zu einer Auflösung von Corydalin in Alkohol, so aber, daß die Base nicht übersättigt wird, so erhält man beim Abdampfen zuerst das krystallinische Salz, und darauf giebt die eingetrocknete Mutterlauge eine durchscheinende, grüngelbe, gummiähnliche, gesprungene Masse, die in der Luft unveränderlich und in Wasser leicht auf-Sie röthet das Lackmuspapier. Ein Ueberlöslich ist. schuß von concentrirter Schwefelsäure zersetzt die Base. ---Salpetersäure zerstört das Corydalin; es wird davon roth und bei einer concentrirten Flüssigkeit blutroth; verdünnte und kalte Salpetersäure löst das Corvdalin ohne Färbung auf; aber beim Erwärmen wird sie roth, und diels ist so empfindlich, dals Salpetersäure beim Aufkochen einer Corydalin enthaltenden Flüssigkeit die kleinsten Quantitäten davon entdeckt. - Chlorwasserstoffsäure giebt ein nicht krystallisirendes, und Essigsäure, die sich schwieriger als die Mineralsäuren damit vereinigt, ein krystallisirtes, in Wasser leicht auflösliches Salz. - Von Galläpfelinfusion wird das Corydalin gefällt, und sie ist ein sehr empfindliches Reagens dafür.

Crameria triandra. Die Ratanhiawurzel ist von Trommsdorff, von Vogel und von C. G. Gmelin analysirt worden. Ihre Untersuchungen stimmen darin überein, daß diese Wurzel eine Gerbstoffart enthält, welche die Eisenoxydsalze grün färbt. Gmelin fand darin: 38,3 Gerbstoff, 6,7 zuckerhaltiges Extrakt, 2,5 einer in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen, schleimigen Substanz, 8,3 eines nur in kochendem Wasser löslichen, stärkeartigen Stoffs, 43,3 Holzfaser. Aus der Holzsubstanz zog Trommsdorff durch Alkali 25,0 Extraktabsatz aus, und für unlösliche Holzfaser blieben dann nur 15,0. — Ich habe schon, p. 237., einer Säure erwähnt, die Peschier in dem Extrakt dieser Wurzel, das schon fertig bereitet zu uns gebracht wird, entdeckt hat. In der im Drogueriehandel vorkommenden Wurzel findet sie sich nicht; diese enthält aber ein, wie es scheint, von Chinasäure gebildetes Kalksalz, welches bei der Analyse der Wurzel mit dem stickstoffhaltigen schleimigen Stoff erhalten wird.

Cyperus esculentus. Die Erdmandeln, die eine ganz schmackhafte und nährende Speise ausmachen, sind unter den Wurzeln bis jetzt die einzigen, die so reich an fettem Oel sind, dass es sich durch Auspressen daraus erhalten läßt. Dieses Oel hat eine gelbe Farbe und ein spec. Gewicht von 0,918; es ist schwer in Alkohol, etwas leichter in Aether löslich, hat einen nicht unangenehmen aromatischen, campherartigen Geschmack, brennt besser als Baumöl und ist leicht saponificirbar, giebt aber mehr ölsaures Salz und weniger margarinsaures, als Baumöl. Nach Lesant erhält man ungefähr 16 Proc. Oel aus die-Durch Stampfen der ausgepreßten Wurzel ser Wurzel. mit Wasser bekommt man ungefähr + ihres Gewichts Stärke. Außerdem enthält sie, nach Lesant, eine nicht unbedeutende Menge Zucker, Pflanzeneiweiß, Gummi, nebst äpfelsauren, phosphorsauren und essigsauren Salzen von Kalk und Kali, Faserstoff, und endlich enthält sie auch, was man nicht bei ihrem gleichzeitigen Gehalt von Stärke und Eiweiß erwarten sollte, etwas Gerbstoff und Galläpfelsäure, die sich aus der trockenen und zerstoßsenen Wurzel mit wasserfreiem Alkohol ausziehen lassen, Die dadurch erhaltene Tinktur giebt ein adstringirendes Extrakt, welches Eisensalze schwärzt, und die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali fällt (ersterer Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich). Aus dem Extrakt läßt sich etwas Galläpfelsäure sublimiren.

Daucus Carota. Die gelben Rüben sind noch nicht analysirt, so sehr sie es auch verdienten, sowohl wegen ihrer Merkwürdigkeit als Nahrungsmittel, als auch wegen ihrer medicinischen Anwendung. Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich der der Rüben ähnlich. Sie enthalten viel Zucker; der ausgepreßte Saft derselben gerinnt beim Kochen und setzt Pflanzeneiweiß ab, worauf er zu einem braunen Syrup abgedampft werden kann, aus dem Alko-

49 \*

hol einen mannaartigen, körnigen, krystallisirenden Zukker auszieht. Hermbstädt erhielt von 124 Pfund Rüben  $6\frac{1}{4}$  Pfund Syrup. Sie enthalten auch Stärke, und, wie schon früher erwähnt wurde, Gallertsäure.

Gentiana lutea. Die Enzianwurzel, eines der besten Mittel in der Heilkunde, ist von Henry und Caventou analysirt worden. Sie fanden darin: einen sehr flüchtigen riechenden Stoff, einen bitteren, gelben, krystallisirenden Stoff, den sie Gentianin nennen, Vogelleim, ein grünliches, gestehendes Fett, nicht krystallisirbaren Zucker, Gummi, ein braunes Extrakt, Holzfaser, aber keine Stärke und kein Inulin. Um mehrere dieser Stoffe für sich zu erhalten, wird gepulverte trockne Enzianwurzel 48 Stunden lang mit Aether macerirt. Dieser färbt sich dabei gelb; er wird dann abgegossen, und der größte Theil davon abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes bekommt man eine gelbe krystallinische Masse, die an allen damit in Berührung kommenden Gegenständen stark Man läßt den noch übrigen Aether verdunsten, anklebt. und macerirt dann die Masse mit Alkohol von 0,83, so lange, als noch erneuerte Antheile von Alkohol sich dadurch färben. Der Alkohol löst dabei das Gentianin. Riechstoff und grünliches Fett auf, läßt aber eine halb-Hüssige, klebrige, fast farblose Masse zurück, die Vogelleim ist. Dieser letztere hat weder Geschmack noch Geruch, ist in Wasser, in kaltern Alkohol, in Säuren und in verdünnter Lauge unlöslich, löst sich aber etwas in kochendheißem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten wieder niederschlägt. In Aether ist er in allen Verhältnissen auflöslich. Bei der Destillation geht er wenig verändert und ohne einen bedeutenden kohligen Rückstand zu lassen über, und das Destillat gleicht einem brenzlichen, schmierigen Fett, röthet Lackmuspapier, und gesteht beim Erkalten.

Wird die Auflösung des Gentianins in Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, so setzt sie beim Erkalten gelbe Krystalle ab, und hat man die Destillation zu weit getrieben, so gesteht der ganze Rückstand. Wird er dann in schwächerem Spiritus aufgelöst, so läßt dieser ein grünes, geschmack- und geruchloses Fett zurück. Abgedampft, setzt diese Auflösung das Gentianin in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen ab. Nach Henry und Caventou soll man das Gentianin noch weiter dadurch reinigen, daß man die Auflösung eintrocknet, den Rückstand mit Wasser und etwas gebrannter Talkerde kocht, wodurch eine mitfolgende freie Säure weggenommen und der Riechstoff verflüchtigt wird. Die Magnesia wird gelb, die Masse wird im Wasserbad eingetrocknet und dann mit Aether behandelt, der ein vollkommen reines Gentianin auszieht. Ein Theil bleibt noch in Verbindung mit der Talkerde zurück, der sich mit Aether ausziehen läßt, nachdem man zuvor etwas Oxalsäure oder Phosphorsäure mit der Vorsicht zugesetzt hat, dass davon kein Ueberschufs hinzukam. Das so erhaltene Gentianin ist in Nadeln krystallisirt, ist goldgelb und hat einen intensiv bitteren Geschmack, aber keinen Geruch. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, verwandelt es sich in ein gelbes Gas, das sich zu gelben Nadeln condensirt. Kin Theil davon wird hierbei zersetzt. Die Sublimation findet ungefähr beim Kochpunkt der Schwefelsäure statt. In Wasser ist es schwer auflöslich, es nimmt aber seinen bitteren Geschmack an. Auflöslicher ist es in kochendem Wasser, das nachher beim Erkalten unklar wird. In Aether und in Alkohol ist es leichtlöslich: auf Pflanzenfarben reagirt es weder sauer noch alkalisch. Von Säuren wird es besser, als von bloßsem Wasser, aufgelöst,. wobei seine Farbe blässer wird und mit den stärkeren Säuren fast ganz verschwindet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt. Auch die Alkalien lösen es etwas leichter, als reines Wasser, auf und färben es dunk-Die Auflösung von Gentianin in Wasser wird von ler. Bleiessig mit gelber Farbe gefällt; sie wird aber weder von Bleizucker noch von Quecksilberchlorid gefällt. Es scheint diese Substanz zu sein, welche den wirksamen Bestandtheil der Enzianwurzel ausmacht. Von Aether wird bei weitem nicht die ganze Quantität ausgezogen; es bleibt

viel zurück, das sich erst mit den übrigen Stoffen der Wurzel durch Alkohol und Wasser ausziehen läßt. Auch der Vogelleim wird nicht gänzlich von Aether ausgezogen.

Geum urbanum. Die Nelkenwurzel enthält nach Trommsdorff: ein flüchtiges, grüngelbes, übelriechendes Oel, von Butterconsistenz 0,04, ein geschmackloses Harz 4,0, Gerbstoff, der die Eisensalze schwärzt, 10,0, einen nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser löslichen Gerbstoff (d. h. eine Verbindung von Gerbstoff mit Kalk, Kali oder vielleicht auch Stärke, Eiweiß oder etwas Aehnlichem) 31,0, Gummi 15,8, Pflanzenschleim 9,20, Holzfaser 30,0. Dieses Gummi und dieser Pflanzenschleim, die mit Alkali ausgezogen wurden, sind vielleicht Gallertsäure gewesen.

Glycyrrhiza glabra. Die Süßholzwurzel enthält nach Robiquet: Sülsholzzucker, den er durch Essigsäure ausfällte und für den reinen Zucker hielt, Pflanzeneiweiß, Stärke, ein braunes Harz von scharfem Geschmack, eine braune extraktartige, stickstoffhaltige Substanz, einen krystallisirten Stoff, Holzfaser und Salze von Kalkerde und Talkerde mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Aepfel-Bei der von Robiquet mit der Süßsholzwurzel säure. angestellten Analyse entdeckte derselbe die bis dahin noch unbekannte Eigenschaft des Sülsholzzuckers, von Säuren niedergeschlagen zu werden, wobei er aber nicht bemerkte, daß sich dann die Säuren damit vereinigten. Wird die Süßsholzwurzel mit Alkohol infundirt, so entsteht eine stark gelbbraune Tinctur, die von Wasser nicht getrübt wird, die aber beim Abdestilliren des Alkohols auf der Oberfläche Tropfen von einem weichen Harz absetzt, das zuerst süßlich und hintennach scharf schmeckt. - Diese Tropfen scheinen indessen keine eigenthümliche Substanz zu sein, sondern bestehen gewils aus Harz und einer Verbindung von Sülsholzzucker mit der freien Säure der Wurzel (denn die wässerige Infusion röthet Lackmus), zumal da auch Robiquet fand, dals wenn die Wurzel zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen werde, man nur ein trocknes und hartes braunes Harz erhalte. - Be-

handelt man das wäßrige Extrakt der Wurzel mit Alkohol. so läßt dieser eine Substanz ungelöst, die bei Anwendung der frischen Wurzel gelbbraun, aber von Lakriz dunkelbraun ist. Sie enthält Gummi, nebst äpfelsaurem Kalk und einen Extraktivstoff, der bei der Destillation Ammoniak giebt, welche Substanzen von Robiquet bei der Analyse für eine zusammengenommen wurden. Derselbe fand ferner, daß eine Infusion der Wurzel farblos wurde, als er sie mit essigsaurem Bleioxyd fällte. Als der Ueberschuß des zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit filtrirt und bis auf einen geringen Rückstand abgedampft war, so setzte sie beim ferneren freiwilligen Verdunsten Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren farblos wurden, und abgestumpfte Octaëder mit rectangulärer Basis bildeten. Sie waren in Wasser schwerlöslich, fast geschmacklos, blähten sich auf Kohlen auf und rochen ammoniakalisch. In Schwefelsäure waren sie auflöslich, ohne sie zu schwärzen; desgleichen in Salpetersäure, ohne Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und gaben mit Kali erst nach einer Weile Ammoniakgeruch. Ihre Auflösung in Wasser wurde von keinem Reagens gefällt. - Was diese Substanz war, wurde nicht weiter untersucht; ob das Ammoniak ein Bestandtheil davon ist, oder erst daraus producirt wird, konnte ebenfalls nicht ausgemittelt werden. Diese Substanz wartet demnach auf eine erneuerte Untersuchung.

Helianthus tuberosus. Die Erdäpfel sind von Payen und von Braconnot analysirt worden. Letzterer fand in 100 Th. frischer Wurzeln: einen nicht krystallisirenden Zucker 14,8, Inulin 3,0, Gummi 1,22, Eiweiß in einer eigenen Modification 0,99, fettes Oel 0,09, citronsaures Kali 1,07, phosphorsauren Kalk 0,14, schwefelsaures Kali 0,12, citronsauren Kalk 0,08, Chlorkalium 0,08, phosphorsaures Kali 0,06, äpfelsaures Kali 0,03, weinsauren Kalk 0,015, Kieselerde 0,025, und endlich Wasser 77,2. — Werden die zerriebenen Erdäpfel ausgepreßt, so geben sie eine schleimige Flüssigkeit, deren spec. Gewicht, nach Payen, bis zu 1099,5 geht. Sie ist farblos, wird aber in der Luft sehr bald braun, was sich

aber durch Zusatz von etwas Schwefelsäure verhindern läßt, Nach Braconnot enthält sie kein gewöhnliches Pflanzeneiweiß; Payen dagegen fand, daß dieser Saft bei + 100° so stark coagulirt, dass er sich zur Klärung anderer Flüssigkeiten gebrauchen läßt, und das sich dabei absetzende sei Eiweiß, das eine Portion fettes Oel mitreiße, welches sich mit Alkohol ausziehen läßt, und aus Stearin, das bei +16° erstarrt, und einem Elain bestcht. Der Alkohol zieht, nach Payen, zugleich eine gewisse Menge Pflanzenleim aus, der sich mit dem Eiweißs niedergeschlagen hatte. Statt das Pflanzeneiweiß durch Kochen abzuscheiden, vermischte Braconnot den ausgepressten Saft, nachdem er das Inulin abgesetzt hatte, mit etwas Essigsäure, wodurch er gerann. Nach dem Trocknen und behandeln mit Alkohol hinterließ das Coagulum, gleich wie das durch Kochen gebildete, fettes Oel. Beim Trocknen wurde es braun. Diese Substanz bewirkt, daß wenn sie im Safte aufgelöst bleibt, dieser, wenn er nicht künstlich kalt gehalten wird, bald in Gährung geräth, und dabei, wie das Weiße aus einem Ei, schleimig zähe wird; und wird die durch eine Säure aus dem Safte gefällte Substanz noch feucht zu einer Auflösung von Rohrzucker gerührt, so wird das, in eine Temperatur von +23° bis 26° gestellte Gemische sauer, ohne Spiritus zu bilden, und zugleich dick wie Eiweils, durch Auflösung dieser Materie, die sich aus der gegohrenen Flüssigkeit durch Alkohol in verändertem Zustand und gelatinös niederschlagen läßt. Daß diese Substanz nicht gewöhnliches Pflanzeneiweiß sei, geht daraus hervor, daß sie zum Coaguliren fast Siedhitze erfordert, daß sie von Essigsäure gefällt wird, daß sie die Eigenschaft hat, saure Gährung zu bewirken und die gährende Flüssigkeit dick und schleimig zu machen. Auf jeden Fall aber ist diese Substanz mit Pflanzeneiweiß sehr analog, dessen Stelle sie in der Wurzel vertritt, und kann als eine eigene Modification davon betrachtet werden. Braconnot giebt an, daß er sie auch im Safte der Runkelrüben gefunden habe. Der Zucker in den Erdäpfeln konnte nicht zum Krystallisiren

gebracht werden; wird aber die Flüssigkeit mit Hefe in Gährung versetzt, nach beendigter Wein-Gährung filtrirt und abgedampft, so schießt daraus Mannazucker in prismatischen Krystallen an. Dieser Zucker scheint demnach durch die Gährung von Substanzen befreit zu werden, die sein Anschießen verhindern, und er wird nicht durch die Gegenwart jener eigenen Substanz gebildet; denn diese bringt, mit der Auflösung eines anderen Zuckers vermischt, keinen Mannazucker während ihrer schleimigen Gährung hervor. Payen behauptet, in dem nicht krystallisirenden Zucker eine gewisse Menge eines stickstoffhaltigen, dem Fleischextrakte ähnlichen Stoffes gefunden zu haben. Es ist möglich, dass dieser Zucker Pflanzenleim zurückbehält, so wie wir es (p. 276.) bei Zucker und Gummi aus Roggen u. a. gesehen haben. - Die von den Erdäpfeln nach der Behandlung mit Spiritus und Wasser zurückbleibende faserstoffartige Masse, gehört zu der sogenannten stärkeartigen Pflanzenfaser, und ist weich und locker, schwillt in Wasser zu einer schleimigen Masse von 10 Mal größerem Umfang auf, und giebt durch langes Kochen, zumal wenn man sie vorher hat sauer werden lassen, eine Auflösung wie von Stärke-Gummi, mit Hinterlassung ungefähr ihres halben Gewichts Faser. Nach Payen's Versuchen geben geriebene Erdäpfel, mit warmem Wasser und Hefe versetzt, 9 Proc. von ihrem Gewicht Alkohol, in wasserfreiem Zustand berechnet, was bei weitem mehr ist, als sonst ein anderer Pflanzenstoff, Zucker ausgenommen, hervorbringt.

Helleborus niger. Die schwarze Nieswurzel ist von Feneulle und Capron untersucht worden. Sie fanden darin keine Spur einer vegetabilischen Salzbasis, die doch den wirksamen Bestandtheil der weißen Nieswurzel ausmacht. Die Bestandtheile dieser Wurzel sind: eine geringe Menge eines flüchtigen Oels, ein scharfes fettes Oel, vielleicht von analoger Natur mit Crotonöl, Harz, Wachs, ein bitteres, durch Bleizucker nicht fällbares Extrakt, Gummi, freie Galläpfelsäure, galläpfelsaures Kali und Ammoniak, Kalk und Thonerde, und endlich

## 772 Helleborus hyemalis. Alantwurzel.

Holzfaser. Eiweiß und Stärke fanden sie nicht. Sie glauben den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Wurzel in dem fetten Oel suchen zu müssen. Es läßt sich durch Aether aus der Wurzel ausziehen, und wird nach Verdunstung desselben als eine weiche, gelbbraune Masse von scharfem, aber erst nach einiger Zeit bemerkbarem, Geschmack erhalten. Es reagirt sauer, verseift sich leicht und giebt dann bei der Destillation mit Weinsäure eine flüchtige, von ihnen nicht weiter untersuchte, aber, wie sie glauben, der Crotonsäure (p. 445.) analoge Säure. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Oel, verliert dabei nach und nach seine Säure und damit seine Schärfe.

Helleborus hyemalis. Die Wurzel dieser Species wird zuweilen statt der vorhergehenden gebraucht. Nach Vauquelin's Untersuchung enthält sie ein weiches Harz, ein gummihaltiges Extrakt, Zucker, Stärke, nebst einer stickstoffhaltigen Substanz, die sich beim Abdampfen des Decoctes auf der Oberfläche absetzte. Das weiche Harz ist hier der wirksame Bestandtheil; es ist Helleborin genannt worden. Es wird durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol und Abdestilliren der Auflösung erhalten. Es bleibt dann in Gestalt einer fast weißen, körnig krystallinischen, weichen Masse zurück, die leicht zu einem ölartigen Liquidum schmilzt. Es schmeckt äußerst scharf, hat aber keinen Geruch. In Alkohol löst es sich mit rothbrauner Farbe, in Wasser ist es schwerlöslich, löst sich aber doch in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel darin etwas auf. Seine Auflösung in wasserhaltigem Alkohol fällt die Eisensalze mit purpurrother Farbe.

Inula Helenium. Die Alantwurzel enthält nach John's Analyse: eine Spur flüchtiges Oel, Helen (p. 506.) 0,3 bis 0,4, Wachs 0,6, scharfes, weiches Harz 1,7, bitteres, in Alkohol und Wasser lösliches Extrakt 36,7, Gummi 4,5, Inulin 36,7, coagulirtes Pflanzeneiweiß und Extraktabsatz 13,9, Holzfaser 5,5, und außerdem pflanzensaure Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde. — Das weiche Harz scheint bedeutend zur Wirksamkeit der Wurzel beizutragen; es ist braun und von butterartiger Consistenz, schmilzt in kochendem Wasser, riecht in der Wärme aromatisch, schmeckt bitter, scharf und unangenehm, röthet Lackmuspapier und ist in Aether und in Alkohol auflöslich.

Iris Florentina. Die Veilchenwurzel ist von Vogel analysirt worden; nach ihm enthält sie ein flüchtiges, bei gewöhnlicher Temperatur festes Oel, von strohgelber Farbe und dem eigenen Veilchengeruch der Wurzel, ferner Stärke, Gummi, Extraktivstoff, ein scharfes und bitteres fettes Oel oder weiches Harz, und Holzfaser.

Lathyrus tuberosus. Die Erdnüsse sind die Wurzelknollen dieser Pflanze, und werden als Nahrungsmittel gebraucht. Sie sind von Braconnot analysirt worden, der darin folgende Bestandtheile fand: Stärke 16,8, Rohrzucker 6,0, fettes Oel 0,18, Pflanzeneiweils 2,8, eine stickstoffbaltige, in Alkohol lösliche und mit Zucker innig verbundene Substanz 3,0, oxalsauren Kalk 0,36, phosphorsauren Kalk 0,1, schwefelsaures Kali 0,044, phosphorsaures Kali 0,02, Chlorkalium 0,02, äpfelsaures Kali 0,04, stärkeartige Faser 5,04, Wasser 65,596. - Der ausgepresste Saft ist unklar, setzt Stärke ab, ohne aber klar zu werden, und gerinnt dann, unter Abscheidung von Pflanzeneiweiß, in der Wärme; aber aus diesem Eiweiß zieht Alkohol ein fettes Oel, von dem ein Theil beim Abdampfen des Alkohols ein krystallisirtes Stearin giebt, während sich das übrige als ein flüssiges, aber saures, der Oelsäure ähnliches Oel absetzt. Aus dem durch Kochen geklärten Safte erhält man durch Abdampfen einen Syrup, der sehr viel krystallisirten Zucker, von der Form des Rohrzuckers, giebt; ein Theil aber bleibt unkrystallisirt und ist in diesem Zustande in Alkohol löslich. Es ist aber nicht bloß Syrup, sondern Zucker, der, wahrscheinlich in chemischer Verbindung, eine stickstoffhaltige Substanz enthält, die sich großentheils abscheiden läßt, wenn man die Auflösung mit neutralem schwefelsauren Eisenoxyd vermischt, wodurch jene Substanz als ein röthliches Coagulum gefällt wird; nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Eisensalzes durch Barytwasser, erhält man noch mehr Zucker angeschossen; jedoch läßt sich auf diese Art nicht die ganze Menge der stickstoffhaltigen Substanz abscheiden. Braconnot versuchte nicht, durch Schwefelwasserstoff die stickstoffhaltige Substanz aus der Verbindung mit Eisenoxyd abzuscheiden, und man kennt sie daher noch nicht in ihrem isolirten Zustand. Eine andere stickstoffhaltige, in Alkohol nicht lösliche Materie erhielt Braconnot, als er die nach Behandlung des Syrups mit Alkohol zurückbleibende Masse in Wasser löste, wobei 0,5 Proc. vom Gewicht der Wurzel eines bräunlichen Extrakts, von angenehmem Nußgeschmack, erhalten wurde, welches bei der Destillation Ammoniak gab.

Leontodon Taraxacum. Die Löwenzahnwurzel ist, ungeachtet ihrer häufigen Anwendung in der Heilkunde, noch nicht untersucht worden. Das Einzige, was wir darüber haben, ist eine von John angestellte Analyse mit dem Milchsafte, der beim Abschneiden der Wurzel aussiekert. Er gerinnt in der Luft, setzt Cautschuck ab und färbt sich violettbraun; das Cautschuck macht seinen größten Bestandtheil aus; außerdem enthält er Harz, Zucker, Gummi, bitteres Extrakt in sehr geringer Menge, freie Säure und Salze von Kali und Kalk mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und einer Pflanzensäure.

Marantha arundinacea liefert die in neuerer Zeit bekannt gewordene Arrowroot, ein Name, den man auch der daraus bereiteten Stärke giebt. Sie wächst in Westindien, wo die Wurzel zur Bereitung von Stärke angewendet wird, die man für nahrhafter und stärkender als andere hält, und deshalb theurer verkauft wird. Die frische Wurzel besteht, nach Benzon's Analyse, aus: flüchtigem Oel 0,07, Stärke 26,00 (wovon 23 in Mehlform, die übrigen 3 durch Auskochen des Parenchyms der Wurzel erhalten wurden), Pflanzeneiweiß 1,58, gummihaltigem Extrakt 0,6, Chlorcalcium 0,25, unlöslichem Faserstoff '6,0 und Wasser 65,6.

Orchis Mascula, Morio u. a. Man glaubte lange, der Salep bestehe hauptsächlich aus Stärke, bis Pfaff zeigte,

### Päonienwurzel. Pastinakwurzel. Senegawurzel. 775

daß er, außer etwas Stärke, hauptsächlich Pflanzenschleim enthalte, was auch durch Caventou bestätigt worden ist. Außerdem enthalten diese Wurzeln, nach Matthieu de Dombasle's Versuchen, einen flüchtigen, übelriechenden Stoff und ein scharfes, bitteres Extrakt, das sich durch schnelles Außkochen mit Wasser, vor dem Trocknen, ausziehen läßt.

Paeonia officinalis. Die Päonienwurzel enthält nach Morin's Analyse: Stärke 13,86, nicht krystallisirenden Zucker 2,8, eine in Wasser, aber wenig in Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz 1,6, fettes Oel 0,26, Gummi und etwas Gerbstoff 0,12, oxalsauren Kalk 0,76, sauren phosphorsauren und sauren äpfelsauren Kalk 1,8, äpfelsaures Kali 1,06, schwefelsaures Kali 0,01, Holzfaser 11,46 und Wasser 67,94. - Die merkwürdigste von diesen Substanzen ist die stickstoffhaltige, die aus dem svrupartigen Rückstand nach Abdampfung des ausgepreßten Saftes und Ausziehung des Zuckers durch Alkohol unaufgelöst zurückbleibt, und dann durch Wasser ausziehbar ist; sie ist braungelb und hat einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch. Sie wird weder durch Bleizucker noch Bleiessig, und selbst nicht durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt, dagegen aber stark durch Galläpfeltinctur.

Pastinaca sativa. Die Pastinakwurzel hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie die gelben und Runkelrüben. Ihr Hauptbestandtheil ist Zucker. Hermbstädt erhielt von 124 Pfund Pastinakwurzel  $5\frac{1}{2}$  Pfund Syrup, und Drappier will sogar 12 Proc. Rohzucker erhalten haben.

1

Polygala Senega. Die Senegawurzel enthält nach Gehlen's Analyse: ein weiches Hárz 7,5, einen Stoff, der nachher Senegin genannt worden ist, 6,15, einen süßlich und zugleich scharf schmeckenden Extraktivstoff 26,85, Gummi mit etwas Pflanzeneiweiß 9,5, Holzfaser 46,0 (Verlust 4,0). Zur Gewinnung des Senegins, welches man für den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Wurzel hält, wird die zerhackte Wurzel so lange mit Weingeist digerirt, als dieser noch etwas auszieht. Diese Auflösung wird bis zu  $\frac{1}{2}$  Rückstand abdestillirt. Man erhält dabei gewöhn-

lich ein ölartiges, auf der Auflösung schwimmendes Liquidum. Es wird alles zusammen eingetrocknet, zersto-Isen und dann mit Aether macerirt, so lange dieser noch etwas auszieht. Derselbe nimmt ein weiches Harz, welches nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt. Es ist rothbraun, schmierig, leicht schmelzbar, es riecht wie die Wurzel und schmeckt bitter, aber wenig scharf. In Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Baumöl ist es leichtlöslich; die Auflösung in Alkohol röthet das Lackmuspapier. Von Salpetersäure wird es unbedeutend angegriffen. Von kaustischem Natron wird es mit rothbrauner Farbe aufgenommen. - Das vom Aether nicht aufgelöste wird mit Wasser behandelt, welches einen süßlich und zugleich scharf schmeckenden Extraktivstoff auflöst. Das, was unaufgelöst bleibt, ist Senegin. Es ist nun aufgequollen, graulich, kleisterartig und wird gut mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen ist es durchscheinend, brann, hart und spröde. Es hat einen scharfen und reizenden Geschmack, der sich besonders hinten im Halse zu erkennen giebt, und für die Senegawurzel charakteristisch ist. Von Alkohol wird es aufgelöst, und besser von verdünntem, als von concentrirtem, welche Auflösung Lackmuspapier röthet. Wasserfreier Alkohol, im Kochen damit gesättigt, setzt beim Erkalten einen Theil des aufgelösten ab. Von Aether oder von fetten und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgelöst. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, von dem es jedoch, wenn es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel vermischt ist, in bemerkbarer Menge aufgenommen wird. Deshalb wird bei der Bereitung des Senegins ein Theil davon im Extrakt aufgelöst, welches davon seinen scharfen Geschmack bekommt. Das Senegin schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern bläht sich auf, raucht und entzündet sich, wobei es wie gebrannter Weinstein riecht und eine poröse Kohle hinterläßt. Von kaustischem Natron wird es zu einer klaren braunen Flüssigkeit aufgelöst. Salpetersäure löst dasselbe in der Wärme auf, , und bei einer gewissen Concentration gelatinirt diese Auflösung.

## Polygala virginea. Engelsüß. Ipecacuanha. 777

Polygala virginea, Diese Wurzel, die bis jetzt noch nicht allgemein in der Medicin gebraucht wird, ist von Feneulle analysirt worden; da aber sein Verfahren nicht mit dem von Gehlen analog war, so läßt sich zwischen der Zusammensetzung dieser beiden Wurzeln keine Vergleichung anstellen, und aus Feneulle's Resultat nicht entscheiden, ob diese Wurzel Senegin enthält, Feneulle fand darin: ein bitteres Extrakt, oder nicht. das er für den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil hält, einen gelben Farbstoff, Pflanzeneiweiß, Gummi, ein flüchtiges und ein fettes Oel, Gallertsäure und Salze von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Aepfelsäure, mit Kalk und Kali zur Basis. Der Extraktivstoff wurde erhalten, indem das Decoct der Wurzel mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Extrakt abgedampft und dieses mit Alkohol behandelt wurde, welcher Gummi unaufgelöst liefs. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt ein gelbbraunes, bitteres, in der Luft feucht werdendes Extrakt zurück. welches in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser auflöslich ist, bei der Destillation kein Ammoniak giebt, und von Bleiessig, Quecksilbersublimat, salpetersaurem Quecksilber, schwefelsaurem Eisenoxyd und Galläpfelinfusion gefällt wird.

Polypodium vulgare. Das Engelsüß enthält einen eigenen süßen Stoff, der, nebst einigen anderen Verhältnissen dieser Wurzel, schon p. 361. angeführt wurde. Ich habe hier nur noch hinzuzufügen, daß Pfaff darin, außer dem süßen Stoff, noch Gummi, Gerbstoff und ein weiches, scharfschmeckendes Harz und Holzfaser gefunden hat.

Psychotria emetica. Die Ipecacuanha oder Brechwurzel wird von mehreren Pflanzen erhalten, jedoch glaubt man, daß sie besonders von Psychotria komme. Diese Wurzeln sind von Pelletier untersucht worden, der ihre Zusammensetzung einigermaßen analog fand. Die Wurzel von Psychotria emetica, oder die schwarze gestreifte Ipecacuanha, enthält: Fett 12, Emetin 9, Spur von Galläpfelsäure, sehr viel Stärke und Gummi, und Holzfaser. Die

#### Rhabarber.

Wurzel von Callicoca Ipecacuanha hat zwei Varietäten. a) In der Rinde der braunen, geringelten Brechwurzel fand er: Talg und ein flüchtiges Oel, vom Geruch und Geschmack der Wurzel, 2, Wachs 6, Emetin 16, Gummi 10, Stärke 42, Holzfaser 20, Spuren von einer Säure, wahrscheinlich Galläpfelsäure (Verlust 4). Der holzige Theil der Wurzel enthielt: Spuren von Talg und flüchtigem Oel, Emetin 1,15, Extraktivstoff, ganz ohne emetische Eigenschaft, 2,45, Gummi 5, Stärke 20, Holzfaser 66,6 (Verlust 4,8). b) Die rothgraue Varietät, die ganze Wurzel, enthielt: Talg und flüchtiges Oel 2, Emetin 14, Gummi 16, Stärke 18, Holzfaser 48, Spur von Galläpfelsäure und einer anderen Säure (Verlust 2). Eine, vermuthlich von Viola Ipecacuanha\*) kommende Brechwurzel enthielt: Fett 2, Emetin 6, und außerdem viel Stärke und Holzfaser. - Eine faserige, weiße Brechwurzel von Isle de France, von einer unbekannten Pflanze, enthielt: Emetin 5, Gummi 35, Holzfaser 57, eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz 1 (Verlust 2).

Rheum palmatum, compactum, und ulatum u. a. Species. Die Rhabarberwurzel ist mit vorzüglicher Genauigkeit von Schrader analysirt worden, welcher in einer russischen Rhabarber fand: Harz 4,8, Rhabarberbitter (schon p. 565. beschrieben) 26,4, Gummi 12,8, Holzfaser 49,5, oxalsauren Kalk 4,5 (Verlust 2). In der Wurzel von Rheum palmatum fand er: Harz 2,8, Rhabarberbitter 24,0, Gummi 14,8, oxalsauren Kalk 9,0, Holzfaser 47 (Verlust 2,4). Brande fand in der Wurzel von Rheum palmatum: Harz 10,0, Rhabarberbitter, verunreinigt durch Gerbstoff und Gälläpfelsäure, 26,0, Gummi 31, Holzfaser 16,3, äpfelsauren Kalk 6,5, phosphorsauren Kalk 2,0, Wasser 8,2. - Bei keiner von diesen Analysen hat man auf den ekelhaft riechenden Stoff der Rhabarber besondere Rücksicht genommen. Wird, nach Hornemann, die

\*) Nach Versuchen von Boullay enthalten die Wurzeln von mehreren Species von Viola, Emetin, welches er anfange für eine eigene Salzbasis hielt, die er Violin nannte (vergl. p. 294.).

die Wurzel von Rheum raponticum mit Wasser ausgezogen und dieses zum Extrakt abgedampft, so läßt dieses, beim Vermischen mit Wasser, einen gelben, pulverigen Stoff fallen, den man mit kaltem Wasser oder schwachem Alkohol auswäscht, und dann in kochendheißsem, wasserfreiem Alkohol auflöst, woraus er beim Erkalten in gelben Schuppen niederfällt oder sich beim freiwilligen Verdunsten krystallinisch absetzt. Derselbe ist ohne Geschmack und Geruch, in kaltem Wasser, Aether und flüchtigen Oelen unauflöslich, aber auflöslich in 24 Th. kochenden Wassers und in 2 Th. wasserfreien Alkohols. Die Auflösung reagirt weder sauer noch basisch. Er scheint viel Stickstoff zu enthalten und hinterläßt im Glühen eine stickstoffhaltige, schwer verbrennbare Kohle. Hornemann nennt diesen Stoff Rhaponticin. Neuerlich hat Vaudin angegeben, daß wenn man Rhabarberpulver mit Aether digerirt, dieser einen rothgelben in Wasser schwerlöslichen Stoff ausziehe, der sich mit rother Farbe in Alkohol, mit gelber in Aether auflöst, und durch Anwendung einer hinreichenden Menge Wassers sich auch in diesem vollständig auflöst. Er ist geruchlos, hat einen schwachbitteren Geschmack, und seine Auflösungen werden von Alkali rosenroth und von Säuren blasser gelb. Diese Substanz wird nicht von Salpetersäure zerstört; man kann daher Rhabarber in dieser Säure auflösen, zur Syrupconsistenz abdampfen, wobei die übrigen Bestandtheile zerstört werden, und jenen Stoff dann durch Wasser aus der sauren Auflösung niederschlagen, und die anhängende Säure durch kaltes Wasser auswaschen. Vaudin nennt diesen Stoff Rhein. Er unterscheidet sich von dem vorher angeführten durch seine Auflöslichkeit in Aether.

Rubia tinctorum. Der Krapp ist von Bucholz, John und Kuhlmann untersucht worden. Ersterer fand darin: ein rothes Harz 1,2, Krapproth 39,0, einen rothbraunen Stoff, der, nachdem die Wurzel zuerst mit Alkohol und hernach mit Wasser ausgezogen war, von kochendem Spiritus aufgelöst wurde und in kaustischem Kali auflöslich war, 1,9, einen scharfen Extraktivstoff 0,6, roth-

III.

braunes Gummi 9,0, röthliche Holzfaser 22,5, Extraktabsatz, nur in Kali löslich, 4,6, pflanzensaures Kalksalz 1,8, Feuchtigkeit 12.0 (Verlust 7.4). Bei dieser Analyse nahm Bucholz den nicht unbeträchtlichen Zuckergehalt der Wurzel mit dem Krapproth zusammen. Das rothe Harz erhielt er folgendermassen: Die Wurzel wurde mit Alkohol ausgezogen und die Auflösung abdestillirt, wobei sie eine aufgequollene rothbraune Masse absetzte, die aus dem Harz, Krapproth und der flockigen rothen Substanz besteht. Sie wird zuerst mit Wasser ausgezogen, welches das Krapproth aufnimmt, hierauf mit kaltem Alkohol, der das, mit etwas Krapproth verunreinigte Harz auszieht. Nach Abdampfung des Alkohols wird der Rückstand mit Aether behandelt, worin sich das Harz auflöst, und nach dessen Verdunstung man es erhält. Es ist weich und hat eine gelbrothe Farbe. Beim Erhitzen riecht es nach Fett; von Kali wird es mit violetter, und von Ammoniak mit schön purpurrother Farbe aufgelöst. Alkohol löst dasselbe leicht zu einer gelblich rothen Flüssigkeit auf, die von Wasser unklar wird, ohne gefällt zu werden. - Nach John ist im Krapp enthalten: rothbraunes, wachsartiges Fett 1,0, rothes Harz 3,0, Krapproth 20,0, Extraktabsatz 5,0, bräunliches Gummi 8,0, Holzfaser 43,5, Weinstein und weinsaurer Kalk 8,0, schwefelsaures Kali und Chlorkalium 2,0, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde 7,5, Kieselerde 1,5, Eisenoxyd 0,5. Nach Kuhlmann, dessen Versuche über den Farbstoff schon, p. 651., erwähnt sind, enthält diese Wurzel außer dem Farbstoff, der darin mit Aepfelsäure verbunden ist, gegen 16 Procent vom Gewicht der Wurzel Zucker und 3 Proc. Gummi. Dieser Zucker scheint Traubenzucker zu sein, und läßt sich leicht in Weingährung versetzen; außerdem fand er eine stickstoffhaltige Materie, ein bitteres Extrakt, ein riechendes Harz und Salze von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aepfelsäure und Chlor mit Kalk und Keli.

Saponaria officinalis. Die Seifenkrautwurzel hat ihren Namen von einer eigenen Substanz, deren Auflösung in Wasser wie Seifenwasser schäumt. Sie ist von Bucholz untersucht, welcher darin fand: ein braunes, weiches Harz 0,25, das schäumende Extrakt 34, Gummi, mit etwas Pflanzenschleim, 33, Holzfaser 22,25, Extraktabsatz 0,25, Wasser 13 (Ueberschuß 2,75). Das schäumende Extrakt ist Saponin genannt worden. Man erhält es, wenn man das mit Wasser bereitete Extrakt der Wurzel mit Alkohol auszieht, oder wenn man das Alkohol-Extrakt mit Wasser behandelt. Es kann auch durch Fällung des Decoctes mit Bleizucker, Befreiung der Auflösung von Blei durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung zur Trockne erhalten werden. Völlig von den in Alkohol löslichen Salzen der Wurzel befreit, bekommt man es nicht. Es ist in fester Form braun, durchscheinend, hart und spröde. Es schmeckt zuerst süßlich, hintennach aber erregt es, wie das Senegin, ein Brennen im Schlunde. Es röthet Lackmuspapier, vermuthlich von eingemischter freier Säure. Es ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die Auflösung in Wasser schäumt wie Seifenwasser, nicht aber die Auflösung in Alkohol. In wasserfreiem Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen ist es unauflöslich. Seine Auflösung wird durch Einwirkung der Luft brauner, absorbirt dabei Sauerstoff und verändert die Zusammensetzung. Auch von Chlor wird seine Farbe dunkler, und nach einigen Stunden setzen sich weiße, in Alkohol lösliche Flocken ab. Alkalien machen seine Farbe Seine Auflösung wird nur von sehr wenigen dunkler. Reagentien gefällt; die einzigen bis jetzt bekannten sind Bleiessig und Gerbstoff. Neutrale Eisenoxydsalze werden davon blaß olivengrün gefärbt. - Braconnot fand im Extrakt des zu Ende der Blüthenzeit ausgepressten Saftes der Wurzel: Saponin mit etwas essigsaurem Kali 73,0, eine stickstoffhaltige, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Materie 27,5, eine weiße, nicht näher bestimmte Substanz 2,5 (Ueberschufs 3,0). Neuerlich hat Osborne angegeben, dass man aus dem Decoct der vor der Blüthe gesammelten Wurzel durch Abdampfen farblose, prismatische Krystalle erhalte, die höchst bitter schmecken, weder alkalische noch saure Charaktere haben, beim Erhitzen

leicht schmelzen und bei stärkerer Hitze verkohlen. Diese krystallisirte Substanz bedarf zur Auflösung ihr doppeltes Gewicht Wassers, und ist auch in Alkohol und in Aether, nicht aber im Terpenthinöl auflöslich. Nach der Blüthe findet man sie nicht mehr in der Wurzel.

Scilla maritima. Die Meerzwiebel enthält nach Vogel's Analyse: einen flüchtigen, scharfen Stoff, einen eigenen in Wasser und Alkohol löslichen Extraktivstoff, den er Scillitin nennt, etwas Zucker eingemengt enthaltend 35, Gerbstoff 24, Holzfaser, mit citronensaurem (richtiger weinsaurem) Kalk 30 (Verlust 5). Das Scillitin wird auf folgende Art erhalten: der aus frischen Meerzwiebeln ausgepreßte Saft wird zum Extrakt abgedampft, dieses mit Alkohol ausgezogen, die Auflösung abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Der Gerbstoff wird aus dieser Auflösung durch Bleizucker niedergeschlagen, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und darauf die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft. Das Scillitin bleibt dann als eine farblose. spröde Masse, von harzähnlichem Bruch und einem höchst bitteren, hintennach süßlichen Geschmack zurück. Beim Erhitzen bläht es sich auf, und wird dann, mit dem Geruch nach verbranntem Zucker, zerstört. In der Luft wird es feucht, in Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, und mit Hülfe der Wärme ist es auch in absolutem Alkohol auflöslich. Diese Substanz bringt die medicinischen Wirkungen der Squilla hervor. - In dem von Vogel beschriebenen Scillitin ist indessen noch eine nicht unbeträchtliche Menge eines nicht krystallisirenden Zuckers enthalten, der sich, nach Tilloy, abscheiden läßt, wenn man das Scillitin in Alkohol auflöst und diese Auflösung mit Aether vermischt, wodurch der Zucker mit etwas Scillitin ausgefällt wird und reines Scillitin in der Flüssigkeit bleibt. Tilloy bereitet das Scillitin aus trockner Meerzwiebel auf die Art, daß er sie mit Alkohol macerirt, der abgegossen und großentheils abdestillirt wird, worauf der Rückstand zur Syrupconsistenz abgedampft und mit Spiritus von 0,842 ver-

### Scorzonere. Zuckerw. Chinaw. Sarsaparille. 783

mischt wird. Dieser läßt eine extraktartige Masse zurück, die gut mit Spiritus ausgeknetet wird. Sie ist der Meerzwiebelzucker. Die Auflösung in Spiritus wird zum Extrakt abgedampft, dieses mit Aether behandelt, der ein dunkelgelbes festes Fett, von einem scharfen und bitteren Geschmack, zurückläßt, das in Wasser unlöslich, aber in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Alkali auflöslich ist. Was von Aether ungelöst gelassen wird, behandelt man mit Wasser, welches das Scillitin in Gestalt einer flockigen, hellgelben Substanz in Menge abscheidet, die man auf das Filtrum bringt; in heißem Wasser erweicht es und geht zusammen, und wird nach dem Erkalten spröde und braun. Es schmeckt äußerst scharf und Erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, raucht und bitter. riecht zuerst aromatisch und dann urinös. In Alkohol löst es sich vollständig auf, nicht aber in Aether. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Ein einziger Gran davon war hinreichend, einen großen Hund zu tödten. Aus der gemeinschaftlichen Auflösung dieses Stoffs und des Meerzwiebelzuckers in Wasser, wie er nach Vogel's Methode erhalten wird, kann das Scillitin durch Kochen mit Blutlaugenkohle ausgefällt werden, wobei der Zucker farblos und ohne alle Schärfe in der Auflösung bleibt.

Scorzonera hispanica. Die Scorzonere enthält frisch, nach Juch, Stärke 9,0, Harz 3,0, in Wasser lösliches Extrakt 10,0, Holzfaser 46,0 und Wasser 32,0.

Sium Sisarum. Die Zuckerwurzel hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie die gelben Rüben und die Pastinakwurzel. Drappier erhielt daraus 8 Proc. ihres Gewichts Rohzucker.

Smilax China. Die Chinawurzel, welche durch die in Schweden von Osbeck eingeführte Winslöw'sche Heilmethode der Syphilis eine so häufige Anwendung bekommen hat, ist, so viel mir bekannt, noch nicht analysirt worden.

Smilax Sarsaparilla. Die Sarsaparillwurzel enthält, nach Canobbio's Analyse: ein scharfes, bitteres Harz 2,8, gummiartiges Extrakt 5,5, Stärke 54,2, Holzfaser 27,8 (Verlust 9,7). Ich habe schon, pag. 293., der Versuche von Palotta und Folchi über die in dieser Wurzel enthältenen Salzbasen erwähnt. Die Sarsaparillwurzel enthält eine geringe Menge flüchtiges Oel; 100 Pfund geben bei der Destillation ungefähr 1 Unze. Rose fand in dieser Wurzel Zucker, die in jeder Hinsicht besser untersucht zu werden verdient.

Solanum tuberosum. Die Kartoffeln sind von mehreren Chemikern untersucht worden; aber die beste und ausführlichste Analyse ist von Einhof. Wir haben außerdem Analysen von Pearson, Lampadius und Henry d. j. Ich will hier das allgemeine Resultat dieser Analysen aufstellen:

	Faser- stoff,	Stärke.	Pflan- zenei- weifs.	Gum- mi.	Său- ren u. Salze.	YV 48-	
Rothe Kartoffeln	7,0	15,0	1,4	4,1	5,1	75,0	Einh.
Gekeimte dito	6,8	15,2	1,3	3,7		73,0	
Keime derselben	2,8	0,4	0,4	3,3		93,0	_
Nierenkartoffeln	8,8	9,1	0,8			81,3	
Grofse rothe K.	6,0	12,9	0,7			78,0	
Zuckerkartoffeln	8,2	15,1	0,8			74,3	
Peruvianische K.	5,2	15,0	1,9	1,	9	76,0	Lamp.
Englische Kartoff	6,8	12,9	1,1	1,	7	77,5	
Zwiebelkartoffelr	1 8 <b>,4</b>	18,7	0,9	1,	7	70,3	
Voigtländische K	. 7,1	15,4	1,2	2,	0	74,3	
Bei Paris cultiv. K	. 6,79	13,3	0,92	3,3	1,4	73,12	Henr.

Der Faserstoff der Kartoffeln ist nicht von derselben Art, wie die Fasersubstanz anderer Wurzeln, sondern besteht, wie wir es bei den Erdäpfeln gesehen haben, aus einer stärkeartigen Substanz, die in Wasser aufquillt und durchscheinend wird, und die sich in verdünnter Schwefelsäure dem größten Theile nach auflöst und Gummi und Zucker giebt. Sie ist stärkeartige Faser genannt worden, zum Unterschiede von der, die zur Umwandlung in Zucker die Einwirkung der concentrirten Säure erfordert.

Werden Kartoffeln zerrieben und die geriebene Masse mit Wasser behandelt, so wird die Stärke vom Faserstoft ausgeschlämmt und setzt sich nachber aus dem Wasser ab. Werden Kartoffeln zerrieben und ausgepresst, so bekommt man einen anfangs farblosen Saft, der aber an der Luft roth und zuletzt braun wird. Diese Farbe scheint auf dieselbe Art wie im Safte der Erdäpfel und Runkelrüben zu entstehen und von derselben Modification von Pflanzeneiweiß herzurühren, die ich, nach Braconnot, bei den Erdäpfeln erwähnt habe. Beim Aufkochen des Saftes schlägt sich Pflanzeneiweiß nieder, aber nach seiner Abscheidung setzt sich beim Einkochen des Saftes noch mehr davon ab, welches gewöhnlich beim Trocknen ganz schwarz wird, und also hauptsächlich aus der eben erwähnten Modification zu bestehen scheint. Die nach dem Abdampfen des Saftes zurückbleibende Substanz betrachtete Einhof als Gummi. Bei einigen seiner Versuche wurde sie süfs, und mit Alkohol liefs sich ein nicht krystallisirender Zucker ausziehen, von dem Einhof, wahrscheinlich richtigerweise, annahm, er sei bei der Analyse aus dem Gummi gebildet worden. Durch die Versuche von de Saussure haben wir nachher den freiwilligen Uebergang der Stärke in Gummi und Zucker kennen gelernt (vergl. p. 302.). Henry dagegen fand keinen Schleim, sondern die unter dieser Rubrik in obiger Tabelle aufgenommenen 3,3 Procent waren ein in Alkohol löslicher, nicht krystallisirender Zucker, was wiederum, mit Rücksicht auf die gummifreien Kartoffeln, zu zeigen scheint, daß bisweilen die Bildung von Gummi und Zucker auf Kosten der Stärke in der Wurzel selbst vorgegangen sei. Henry fand, daß bei der Behandlung von geriebenen Kartoffeln mit Alkohol oder Aether von diesen Lösungsmitteln ein gelbliches Fett ausgezogen werde, das nach der Verdampfung des Aethers zurückblieb, und sich bei der Abdampfung des Alkohols in Tropfen auf der Flüssigkeit absetzte. Es war fast geschmacklos, schmeckte hintennach nur unbedeutend bitter. Anfangs roch es scharf und narcotisch, was aber bald verging. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salz-

#### Kartoffel.

säure nahm es eine blaugrüne Farbe an. Von Alkali wird es rothbraun. Es betrug 1,12 Proc. vom Gewichte der Kartoffel. Die in den Kartoffeln enthaltenen Salze haben, nach Einhof, Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxydul und Manganoxydul zur Basis, und enthalten Phosphorsäure und Weinsäure, die im Ueberschuß vorhanden sind, nebst Schwefelsäure und Salzsäure. Henry fand, statt der Weinsäure, Aepfelsäure, und Vauquelin Citronensäure. Vauquelin fand außerdem in den Kartoffeln 0,001 ihres Gewichts einer krystallisirten Substanz, die ich bei den Spargeln anführen werde, und die man Asparagin genannt hat. Einhof giebt an, daß die Ursache, warum die Kartoffeln beim Kochen ihren Zusammenhang behalten und nicht Kleister bilden, darin liege, dals die gekochte Stärke von Faserstoff, und besonders von dem beim Kochen geronnenen Eiweiß umgeben sei, und diese Ansicht ist von Siemens practisch erwiesen worden, indem er zeigte, daß kaustisches Kali, in einer gewissen geringen Menge zu gekochten Kartoffeln gesetzt, ihren Zusammenhang zerstört und sie in eine schleimige Brühe verwandelt, die in Weingährung übergehen kann. Henry fand in gekochten Kartoffeln nicht das gelbe Fett, welches aus den ungekochten durch Aether ausgezogen wird. - Werden Kartoffeln nicht vor Kälte geschützt, sondern einem Frost von mehreren Graden ausgesetzt, während dessen sie sich aber einige Grade über den Gefrierpunkt erwärmen, so tritt in denselben, nach Einhof's Untersuchungen, eine Veränderung ein, wodurch die Umwandelung der Stärke in Gummi und Zucker beschleunigt wird; die Kartoffeln verlieren ihre Härte, sie erweichen und es siekert zuweilen ein Syrup aus ihnen aus. der so zuckerreich ist, dals die Kartoffeln in diesem Zustand bei mehreren Graden unter dem Gefrierpunkt nicht gefrieren \*). Diese Zuckerbildung findet jedoch

<sup>•)</sup> Einhof schreibt diese, ohne es jedoch mit dem Thermometer bestimmt zu haben, einer starken Wärme-Entwickelung in den Kartoffeln während der Zuckerbildung zu, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

nicht bei allen Kartoffeln gleich statt, sondern man findet bisweilen, daß in demselben Haufen die Hälfte unverändert geblieben ist. Sie scheint, wenigstens hinsichtlich des Anfanges, auf einem lebenden Prozeß zu beruhen, denn wenn Kartoffeln schnell bis zum Gefrieren abgekühlt werden, so entsteht weder während ihres Aufthauens, noch nachher Zuckerbildung, sondern man bekommt im Gegentheil von gefrornen Kartoffeln mehr Stärke und weniger Faserstoff. Die in Zuckergährung versetzten Kartoffeln gehen bald in saure Gährung über, und fangen dann an zu faulen. Beim Keimen der Kartoffeln wird kein Zukker gebildet; die Wurzeln nehmen wohl an Gewicht zu, was aber von aus der Luft aufgenommener Feuchtigkeit herrührt.

Spigelia Anthelmia. Diese Wurzel enthält, nach der Analyse von Feneulle: eine geringe Menge eines flüchtigen Oels, ein fettes Oel, eine geringe Menge Harz, ein bitteres Extrakt, welches die wurmtreibende Kraft der Wurzel besitzt, Zucker und Gummi, Pflanzeneiweiß. Galläpfelsäure, saure äpfelsaure Salze von Kalk und Kali, schwefelsaure und phosphorsaure Salze mit denselben Basen, und endlich Holzfaser. Den wirksamen Stoff erhält er durch Kochen mit Wasser, Fällen mit Bleizucker, Zersetzung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, Einkochen zum Extrakt, Auflösen in Alkohol, Zusatz von etwas Schwefelsäure, die schwefelsaures Kali ausfällt, Wegnehmen der Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, Ausfällen des aufgelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen zur Trockne. Man erhält so eine braungelbe extraktartige Substanz, von bitterem und ekelhaftem Geschmack, die sowohl in Wasser als Alkohol, wenig aber in Aether löslich ist; bei der Destillation giebt sie kein Ammoniak, von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt, von Salpetersäure mit gelber Farbe aufgelöst, von Bleizucker nicht, wohl aber von Bleiessig gefällt. Von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sie nicht gefällt. Innerlich genommen, macht sie mehrere Stunden anhaltenden Schwindel und Hitze, und erregt Durchfall. - Die in den

# 788 Symphyt. off. Torment. Queckenw. Baldriansw.

Apotheken vorräthige Species von Spigelia, nämlich die marylandica, ist noch nicht analysirt, enthält aber wahrscheinlich denselben Stoff.

Symphytum officinale. Die Wurzel dieser Pflanze, die in der Pharmacie auch Radix consolidae majoris genannt wird, ist nicht analysirt. Sie wird zu  $\frac{2}{3}$  von Wasser aufgelöst, und diese Auflösung enthält Gummi und Pflanzenschleim.

Tormentilla erecta. Die Tormentill- oder Blut-Wurzel ist ebenfalls noch nicht analysirt; sie enthält hauptsächlich Gerbstoff, der, nach Pfaff's Angabe, am meisten dem vom Catechu gleicht. Sie scheint indessen auch entweder ein wenig Galläpfelsäure oder eine Portion des eisenschwärzenden Gerbstoffs neben dem grünfärbenden, der die Hauptmasse ausmacht, zu enthalten. Nach Trommsdorff's Versuchen zieht Spiritus aus dieser Wurzel  $37\frac{t}{8}$ , und Wasser 60 Procent.

Triticum repens. Die Quecken- oder Gras-Wurzel enthält viel Zucker. Man erhält aus dem Decoct von 100 Th. trockner (= 112 Th. frischer) Queckenwurzel 17  $\frac{1}{2}$  Th. eines sehr angenehm süßs schmeckenden Syrups, der Mellago Graminis genannt wird. Nach Pfaff's Versuchen löst kochender Alkohol aus dem eingetrockneten Syrup einen Zucker auf, der beim Erkalten der Auflösung in biegsamen Nadeln anschießt, und in Alkohol so schwerlöslich ist, daß dieser bei einem Gehalt von nur  $\frac{1}{150}$  Zuckers beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, — eine Eigenschaft, die anzuzeigen scheint, daß es Mannazucker ist. In Wasser ist er leichtlöslich.

Valeriana officinalis. Die Baldrianswurzel ist von Trommsdorff analysirt worden. Sie enthält: ein flüchtiges Oel 1,2, einen eigenen, in Alkohol unauflöslichen Extraktivstoff 12,5, Gummi 18,75, ein riechendes weiches Harz 6,25, Holzfaser 63. — Außerdem fand er, daß der aus der frischen zerstoßenen Wurzel ausgepreßte Saft Stärke absetzte. — Das aus dieser Wurzel erhaltene Oel hat den eigenthümlichen, unangenehmen Geruch der Wurzel, zugleich aber auch einen campherartigen. Das

# Weiße Niesw. Kastanienrinde. Brucea antid. 789

eigene Extrakt wird aus der Infusion der Wurzel durch Zumischung eines Blei- oder Kupferoxydsalzes, wodurch es gefällt wird, und Abscheidung durch Schwefelwasserstoff erhalten. Es wird nicht von Spiritus gelöst, es hat den Geschmack der Wurzel und einen eigenen lederartigen Geruch. Es scheint etwas eisengrünenden Gerbstoff zu enthalten, denn es färbt die Eisenoxydsalze grün. Das weiche Harz hat einen lederartigen Geruch, einen scharfen Geschmack, ist schwarz, und wird leicht von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, aber nicht von kaustischem Alkali aufgelöst.

Veratrum album. Die weiße Nieswurzel enthält, nach der Untersuchung von Pelletier und Caventou, einen fetten Stoff, der bei der Saponification eine der Sabadillsäure analoge flüchtige Säure bildete, die sie aber nicht krystallisirt erhielten, gelbes Extrakt, saures galläpfelsaures Veratrin, Gummi, Stärke und Holzfaser.

## Rinden.

Die Rinde der Bäume dient, wie die Wurzel bei den Pflanzen, deren Stengel jährlich vergeht, zur Aufbewahrung eines Theiles der zur Vegetation des nächsten Jahres dienenden Stoffe, und muß daher spät im Herbst oder sehr früh im Frühling gesammelt werden, wenn man sie so reich als möglich an den darin gesuchten Stoffen haben will.

Aesculus Hippocastanum. Die Rinde vom Roßkastanienbaum enthält, nach Pelletier und Caventou: ein grünliches fettes Oel, einen rothbraunen, harzartigen Stoff, einen rothen Farbstoff, einen gelben, schwach bitter schmeckenden Farbstoff, Gerbstoff, der die Eisenoxydsalze grün färbt und den Brechweinstein nicht fällt, Gummi, Holzfaser und eine freie Säure, die mit Talkerde ein in Wasser schwerlösliches, und in Alkohol unlösliches Salz giebt.

Brucea antidysenterica. Diese Rinde wird falsche Angusturarinde genannt. Nach der Analyse von Pelletier und Caventou enthält sie: ein nicht scharfes Fett, gelben Farbstoff, galläpfelsaures Brucin, Gummi, Spur von Zucker, und Holzfaser.

Bonplandia trifoliata. Die Angusturarinde ist von Fischer analysirt worden, welcher darin fand: ein scharfes flüchtiges Oel 0,3, bitteres hartes Harz 1,7, balsamisches' weiches Harz 1,9, cautschuckartigen Stoff 0,2, bitteres Extrakt 3,7, Gummi 5,7, Holzfaser 89,1. Zugleich enthält die Rinde Kali- und Kalksalze mit Schwefelsäure, Weinsäure und Chlor. Das bittere Extrakt löst sich mit braungelber oder brauner Farbe in Wasser auf; Säuren vermehren seinen bitteren Geschmack, und Alkalien vermindern ihn, färben es aber dunkler. Die Auflösung wird von Zinnchlorür, Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Eisenoxydsalze werden davon dunkelbraun und setzen rothe Flocken ab. Galläpfelinfusion fällt dieses Extrakt stark mit hellgelber Farbe. Brandes glaubt darin eine vegetabilische Salzbasis gefunden zu haben.

Cinchona Condaminea, cordifolia, oblongifolia und andere Species. Die Chinarinde wird von ungefähr 20 verschiedenen Species von Cinchona genommen. Im Allgemeinen unterscheidet man bei der im Handel vorkommenden graue, gelbe und rothe China. Die Chinarinde ist von Mehreren untersucht worden. Unter Anderen habe auch ich eine Analyse mit einer von den Aerzten sehr geschätzten, gelbbraunen Chinaart angestellt, worin ich fand: grünes, weiches Harz, das bald erhärtete, 0,5, Gerbstoff, aus der Chinarinde durch Alkohol ausgezogen und dann aus der Auflösung, nach Abdampfung und Vermischung mit Wasser, durch Bleizucker niedergeschlagen, und dabei der während der Arbeit gebildete Absatz mit eingerechnet, 7,35, bitteres, syrupartiges Extrakt 6,87, chinasaures Kali und chinasauren Kalk, von etwas Extraktabsatz gefärbt, 2,5, Extraktabsatz, aus der Holzmasse in der Kälte durch kohlensaures Kali ausgezogen, 1,25, stärkeartiges Gummi, nachher im Kochen durch Wasser ausgezogen und einem Theile nach durch Säuren, weniger aber durch Gerbstoff fällbar, 2,7, Holzfaser 73,75

(Verlust 5,08). Diese Analyse wurde zehn Jahre vor Entdeckung der in der Chinarinde enthaltenen Salzbasen angestellt; in dem bitteren, syrupartigen Extrakt ist folglich chinasaures Chinin und Cinchonin mit inbegriffen. -Pelletier und Caventou haben mehrere Arten von Chinarinde untersucht. a) Graue China, darin fanden sie: einen grünen Talg, einen gelben, in Wasser, Alkohol und etwas in Aether löslichen Farbstoff, Gerbstoff, Chinaroth, d. h. den theils in der Rinde befindlichen, theils während der Operation gebildeten Absatz des Chinagerbstoffs, chinasaures Cinchonin und Chinin, chinasauren Kalk, Gummi, Stärke und Holzfaser. 6) Gelbe China: gelben, riechenden Talg, gelben Farbstoff, Gerbstoff mit seinem Absatz, chinasaure Basen, chinasauren Kalk, Stärke und Holzfaser. c) Rothe China: dieselben Bestandtheile, nur in etwas anderen Verhältnissen.

In Schweden muß alle Chinarinde, ehe sie in den Hafenstädten aus dem Zollhause gelassen wird, von einem dazu gesetzten Arzte mit chemischen Reagentien nach einem ursprünglich von Vauquelin gemachten Vorschlag geprüft werden, nämlich a) mit schwefelsaurem Eisenoxyd \*), b) mit einer Galläpfelinfusion, c) mit einer Auflösung von Leim, und d) mit einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxydkali. Diese Proben werden so angestellt, dals man zuerst in der angekommenen China nachsieht, ob alle von einerlei Beschaffenheit ist, weshalb man so tief, als möglich, in die Masse der Rinde zu kommen suchen muß. Gemengte Rinde giebt Anlaß, einen Betrug Man muß dann von den verschiedenen zu vermuthen. Arten sammeln und sie jede einzeln prüfen. Die Rinde wird zu grobem Pulver zerstoßen, und auf eine Unze mit einem Pfunde kochendheißem Wasser infundirt. Die erkaltete Infusion wird durch Papier filtrirt, in 4 Weingläser vertheilt, und darauf die Reactionsmittel hineinge-

<sup>•)</sup> Zu diesem Endzweck wendet man meistens, aber mit Unrecht, gewöhnlichen, in Wasser aufgelösten Eisenvitriol an, weil er Eisenoxyd eingemengt enthält. Man muße die Base durch gelindes Rösten des Eisenvitriols vor der Auflösung höher oxydiren.

tropft. Das Eisenoxydsalz färbt die Flüssigkeit grün; bisweilen bildet sich ein schwarzgrauer, starker Niederschlag, nach dessen Absetzung die darüber stehende Flüssigkeit grün erscheint. Diels ist gewöhnlich mit den besseren Chinasorten der Fall. Die Galläpfelinfusion bewirkt gewöhnlich bei aller China einen starken weißen oder grauweißen Niederschlag. Die Leimauflösung giebt ein weißes oder grauweißes Coagulum, und das weinsaure Antimonoxydkali einen graugelben Niederschlag. - Bei der großen Menge von Chinaproben, die ich als Amtspflicht vorgenommen habe, ist die Reaction der Galläpfelinfusion niemals ausgeblieben, wenn nicht die Rinde durch das Seewasser gelitten hatte oder zuvor ausgelaugt war, dagegen fehlte zuweilen die Reaction mit der Leimauflösung und dem Antimonsalz, wobei die Erfahrung lehrte, dals diels gerade bei der weniger guten Chinarinde der Fall war. Von diesen Reactionen wird die mit Galläpfelinfusion nur durch Cinchonin und Chinin verursacht, die anderen drei aber durch den Gerbstoff, wie ich schon, pag. 592., anführte. Diels verdient, wie mir scheint, die Aufmerksamkeit der Aerzte. - Bringt die Infusion der Chinarinde bei der Probe mit einem der genannten Reagentien die verlangte Reaction nicht hervor, oder hält, bei einer gemengten Rinde, die eine Sorte die Probe nicht, so darf die Chinarinde nicht aus dem Zollhause gelassen werden, sondern muß von dem Eigenthümer wieder aus dem Lande geschickt werden. Seitdem diese Vorsichtsmaßsregeln befohlen worden sind, hat man nicht mehr; wie früher so oft, die Klagen über untaugliche China gehört, welche den Befehl zur chemischen Probe veranlaßsten.

Als von gleicher Wirksamkeit mit der Chinarinde hat man schon öfters, unter dem Namen Chinarinde, verschiedene, derselben ähnliche Rinden einzuführen versucht, die aber in ihrer Wirksamkeit der wirklichen China weit nachstehen. Solche waren:

Die Rinde von Portlandia hexandra, China de Carthagena genannt. Nach der Analyse von Pelletier und Caventou, enthält diese Rinde: gelben Farbstoff, Gerbstoff, welcher die Leimauflösung und den Brechweinstein fällt und die Eisenoxydsalze schwarzbraun, aber bei Beimischung des Gerbstoffabsatzes grün färbt, Gerbstoffabsatz, wie Chinaroth, chinasaures Cinchonin und Chinin, chinasauren Kalk, Gummi, Stärke und Holzfaser. Die Bestandtheile dieser Rinde werden sehr schwer sowohl von Wasser als von Alkohol angegriffen. Zur Ausziehung derselben ließen sie den Alkohol in Papins Digestor darauf wirken. Die Ursache diesor Schwerlöslichkeit scheint von einer ungewöhnlich großen Menge Extraktabsatz herzurühren, von dem sie umschlossen sind. Diese unächte Chinarinde giebt mit den angeführten 4 Reagentien dieselben Reactionen, wie die ächte. - Die Versuche, welche mit den aus Portlandia hexandra bereiteten Cinchonin- und Chininsalzen zur Vertreibung von Wechselfiebern angestellt wurden, schlugen gänzlich fehl. Es ist hiebei etwas Unbegreifliches im Spiele, was an Qualitates occultae erinnern könnte; aber neuerlich hat Gruner, bei der Analyse einer für China de Carthagena erkannten Chinarinde, eine mit den Salzbasen in der ächten China zwar analoge, aber nicht identische Salzbase gefunden, die in feinen Nadeln krystallisirt, in freiem Zustande geschmacklos ist, sich leicht in Alkohol, auch etwas in Aether löst, aber weniger als Chinin, und mit Schwefelsäure ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes Salz giebt, und in Wasser leichter auflöslich ist, als die schwefelsauren Cinchonin- und Chinin-Salze. 100 Th. von dieser Basis brauchen 14.69 Th. Schwefelsäure zur Sättigung, was mehr ist, als die Basen der Chinarinde aufnehmen. Wenn sich diese Entdeckung bestätigt, so ist es sehr einleuchtend, warum die aus der China de Carthagena bereiteten Salze nicht dieselbe Wirksamkeit, wie die aus der Chinarinde gewonnenen, zeigen.

Die Rinde von Exostemma floribunda, China Piton, China de S. Domingo oder China de Sta. Lucia genannt, ist von denselben analysirt, und enthält: einen in Wasser schwerlöslichen, sehr bitteren Stoff, der von Säuren leicht aufgelöst wird, und mit denselben nicht krystallisirende Verbindungen giebt, einen gelben Farbstoff, der aus der wäßrigen Auflösung des mit Alkohol . bereiteten Extrakts durch Digeriren mit reiner Talkerde gefällt wurde, dem Chinaroth ähnlicher Extraktabsatz, eine Säure, die, wie die Chinasäure, mit Kalkerde und Talkerde leicht auflösliche Salze giebt, die aber den Bleizukker fällt, und endlich Holzsubstanz. Sie halten es indessen für möglich, daß diese Säure Chinasäure sei, und daß der Niederschlag mit Bleizucker von einem anderen Stoff herrühren könne. Die Infusion von dieser Rinde fällt die Leimauflösung und das Antimonsalz; sie wird vom Eisenoxydsalz grün, wird aber unbedeutend von Galläpfelinfusion getrübt.

China nova ist die Rinde von einem noch unbekannten Baum; Pelletier und Caventou fanden darin: Talg, einen rothen, harzähnlichen Stoff, der größtentheils Gerbstoffabsatz war, und der, in kochendem Wasser aufgelöst, die Leimauflösung, aber nicht das Antimonsalz fällte, und von Kali und von concentrirter Essigsäure weniger leicht aufgelöst wird, als Chinaroth, ferner Gerbstoff, welcher die Leimauflösung, aber nicht das Antimonsalz fällt und in den Eisenoxydsalzen einen braunen Niederschlag bewirkt, einen gelben Farbstoff, Gummi, Stärke, eine eigene Säure, Chinovasäure (Acide kinovique) genannt, Spuren einer vegetabilischen Salzbasis und Holzfaser.

Die Chinovasäure hat mit den fetten Säuren, besonders der Talgsäure, die größte Achnlichkeit, obgleich sie ohne vorhergehende Saponification erhalten wird. Man erhält sie aus dem mit Alkohol bereiteten Extrakt, indem man es mit Alkohol und reiner Talkerde behandelt; die Erde hält in unauflöslicher Verbindung den Farbstoff, Gerbstoff, Extraktabsatz, und die Säure löst sich in Verbindung mit Talkerde in der Flüssigkeit auf, die man abfiltrirt und mit einer Säure fällt. Die Chinovasäure scheidet sich in weißen Flocken ab, die nach dem Trocknen glänzend, weiß und leicht sind. Sie ist sehr unbedeutend in Wasser löslich, wird aber leicht von Alkohol und und Aether aufgelöst; aus der Auflösung in Alkohol wird sie durch Wasser in Flocken niedergeschlagen. Mit Salzbasen bildet sie eigene Salze, die mit der größten Leichtigkeit von anderen Säuren zersetzt werden; mit den Alkalien bildet sie sehr leichtlösliche Salze, mit Baryt- und Kalkerde schwerlösliche, die jedoch leichter auflöslich sind, als die Säure selbst, und die auch von Alkohol und Aether aufgelöst werden; mit Talkerde giebt sie ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Salz, dessen Auflösung die der neutralen Salze von Silber, Blei, Kupfer und Eisen nicht fällt; dagegen entsteht mit neutralem essigsauren Bleioxyd und mit Quecksilberchlorid schwache Trübung. Auch fällt sie die Cinchoninsalze.

Neuerlich hat man aus Columbien eine Rinde erhalten, die zu dem Genus Cinchona zu gehören scheint, und die einen rothen Farbstoff, vermuthlich Gerbstoffabsatz, enthält, der sich im Decoct der Rinde mit schmutziggelber Farbe auflöst, und sich daraus beim Erkalten mit purpurrother Farbe niederschlägt. In Alaun gebeitzte Seide färbt sich, nach Kuhlmann's Versuchen, in diesem Decoct schön roth; Wolle weniger schön, aber tief, und Baumwolle gar nicht. Säuren wirken nicht auf das Gefärbte, wohl aber Alkalien. Durch Kochen in Seifenwasser wird die Farbe erhöht. In dem vom Farbstoff befreiten Decoct blieben Chinin und Cinchonin zurück, die sich daraus gewinnen lassen.

Croton Cascarilla. Nach Trommsdorff's Analyse enthält die Cascarille: flüchtiges grüngelbes, wie die Rinde durchdringend riechendes Oel von 0,938 spec. Gewicht, 1,6, braunes, weiches und schwach bitteres Harz 15,1, bitteres Extrakt mit Gummi und Spuren von Chlorkalium 18,7, Holzfaser 65,6. - Eine kalte Infusion von dieser Rinde ist dunkel braungelb und hat einen starken Geruch; von Eisensalzen wird die Farbe verdunkelt, aber nicht grün; weinsaures Antimonoxydkali wird nicht davon gefällt, und Alkalien bewirken darin keinen Niederschlag.

Daphne Mezereum. Die Rinde von diesem Strauch wird Seidelbast genannt. Sie ist von C. G. Gmelin und 51

III.

۲

Bar analysirt worden, welche darin fanden: Wachs, scharfes Harz, einen eigenen krystallisirenden Stoff, den sie Daphnin nennen, einen gelben Farbstoff, zuckerartiges Extrakt, Gummi, braunrothes Extrakt, freie Aepfelsäure, Salze von dieser Säure mit Kali, Kalkerde und Talkerde, vielleicht auch mit Eisenoxyd und Thonerde, phosphorsauren Kalk, Spuren von phosphorsaurem Kali, Holzfaser, Kieselerde. --- Wird diese Rinde mit Alkohol gekocht, so scheidet sich, beim Erkalten des siedendheiß filtrirten Decocts, das Wachs ab, welches alle Charactere dieser Art vegetabilischen Fettes besitzt. Beim Abdestilliren des Alkohol-Decoctes geht nichts Flüchtiges über, und es bleibt ein Extrakt zurück, welches durch Wasser in ein unaufgelöst bleibendes Harz und in eine hellgelbe Auflösung zerlegt wird. Das Harz ist der charakteristische Bestandtheil der Rinde, und ist die Ursache ihrer blasenziehenden Eigenschaft. Es ist so dunkelgrün, dass es schwarz aussieht, es ist hart und von muschlichem Bruch. Sein Geschmack ist äußerst scharf, er wird zwar nicht im ersten Augenblick bemerkt, hält aber sehr lange an. Es ist für sich etwas in Wasser löslich, wird es aber bei weitem mehr in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen der Rinde; in Alkohol löst es sich mit dunkelgrüner, in die braune übergehender Farbe auf; von Aether wird es mit hellgrüner Farbe aufgelöst. Bei der Destillation giebt es kein Ammoniak. Salzsäure entwickelt damit im Kochen einen höchst unangenehmen narcotischen Geruch, zersetzt, unter Auflösung, eine geringe Menge davon, lässt aber das meiste únaufgelöst. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure und eine hellgelbe, harzartige Substanz. Durch fortgesetzte Einwirkung wird letzteres in Welter's Bitterstoff und in künstlichen Gerbstoff Dieses Harz scheint indessen keine ungeverwandelt. mengte Substanz, sondern eine harzähnliche Verbindung eines scharfen, blasenziehenden fetten Oeles mit einem anderen Stoff zu sein; denn wird das in Alkohol aufgelöste Harz mit einer Auflösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, so entsteht ein meergrüner Niederschlag, und nachdem aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige

Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden ist und die Flüssigkeit abgedampft wird, so scheidet sich das Oel in dickflüssigen, goldgelben Tropfen ab. Die Flüssigkeit hat einen unangenehmen, beim Abdampfen verschwindenden Geruch. Das Oel erregt auf der Zunge und im Munde nach wenig Augenblicken ein starkes Brennen, und zieht auf der Haut Blasen; es saponificirt sich leicht und ohne Entwickelung eines unangenehmen Geruchs: wird aber die Seife mit Weinsäure destillirt, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Phosphorwasserstoffgas, und man erhält ein Destillat von einem süßlich scharfen Geschmack, welches im Geruch und Geschmack täuschende Aehnlichkeit mit schwachem Zimmtwasser hat. und das zugleich etwas Essigsäure enthält. In der Retorte bleiben, mit Weinstein vermischt, fette Säuren, die keine Schärfe haben. Der Geruch nach Phosphorwasserstoff rührt wirklich von Phosphor her; denn wird das Oel, oder das Harz vor der Zerlegung mit Salpeter verbrannt, so findet man in der verbrannten Masse Phosphorsäure. Dieses scharfe fette Oel hat demnach einen Bestandtheil mehr, als die gewöhnlichen, nämlich Phosphor, gleich wie die blasenziehenden flüchtigen Oele Schwefel enthalten. - Der durch Bleizucker gefällte Theil vom Harze giebt, nach dem Vermischen mit Alkohol, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelblei (welches nicht rein schwarz, sondern braun ist, und nicht weiter untersucht wurde) und Abdampfen, eine braune Masse, woraus wasserfreier Alkohol den gefärbten Stoff auszieht und eine fast weiße, schmierige Masse hinterläßt, die nicht weiter untersucht wurde. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer, riecht unangenehm, und dieser Geruch wird durch Zusatz von Alkali noch vermehrt, wodurch er knoblauchartig, aber noch widriger wird. Er scheint von einem eigenen Extraktivstoff herzurühren, der bei jeder Abdampfung neue Quantitäten von stinkendem Absatz giebt, welcher durch zugemischtes Alkali einen unangenehmeren Geruch bekommt. - Diese Stoffe verdienen eine ausführlichere Untersuchung.

Wird die gelbe Auflösung in Wasser, die das Harz ungelöst zurückließ, in einer Retorte abgedampft, so erhält man ein übelriechendes Destillat von wenig merkbar scharfem Geschmack, das von neutralem und von basisch essigsaurem Bleioxyd gelinde getrübt wird; aber weder sauer, noch alkalisch reagirt. Die abgedampfte Auflösung giebt mit Bleiessig einen schwefelgelben Niederschlag. Die filtrirte und durch Schwefelwasserstoffgas vom Bleisalz befreite Flüssigkeit läßt, zum Extrakt abgedampft und mit wasserfreiem Alkohol behandelt, braunen Extraktivstoff ungelöst, und der Alkohol zieht einen Stoff, das Daphnin, aus, der durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird, dessen Menge aber geringe ist. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, aber leicht auflöslich in kochendheißsem, woraus es beim Erkalten in farblosen Krystallen von etwas zusammenziehendem und bitterem Geschmack anschießt. Es ist in Alkohol und Aether auflöslich. Alkali färbt die Auflösung gelb, beim Sättigen des Alkali's verschwindet aber diese Farbe. Diese Substanz ist weder sauer noch basisch, und sie halten sie für mit Asparagin analog. Salpetersäure verwandelt das Daphnin in Oxalsäure; Bleizukker fällt nicht seine Auflösung, wenn es rein ist, aber mit anderen Substanzen wird es davon theilweise gefällt. ---Die mit Bleizucker gefällte gelbe Masse giebt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zwei Stoffe, wovon der eine in der Flüssigkeit aufgelöst, der andere mit dem Schwefelblei gefällt ist. Der erstere bildet nach dem Abdampfen ein hellgelbes, nicht krystallisirendes, süßes Extrakt, das sich in Weingährung versetzen läßt und mit Salpetersäure eine Menge Oxalsäure giebt. Der andere wird durch kochendes Wasser aus dem Schwefelblei aufgelöst, und schlägt sich beim Erkalten in gelben Flocken nieder. Er schmeckt zusammenziehend, wird von Alkohol gelöst, und fällt den Bleizucker mit gelber, und schwefelsaures Eisenoxyd mit rothgrauer Farbe. Er gleicht einer Verbindung von Gerbstoff mit Stärke oder einem stärkeartigen Gummi. Wird die mit Alkohol ausgezogene Rinde mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man ein hell braungelbes Gummi,

welches mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure giebt, nach einiger Zeit von Galläpfelinfusion stark und weißgrün gefällt wird, und bei der Destillation Ammoniak giebt. Es wird von neutralem und basischem essigsauren Bleioxyd gefällt. Kochendes Wasser zieht aus der Rinde mehr davon aus, als kaltes. — Sowohl Wasser, als Essig, womit man Seidelbast behandelt, lösen nicht unbedeutend vom Harz auf, das man aus dem Extrakt durch die gewöhnlichen Mittel abscheiden kann.

Daphne alpina enthält dieselben Bestandtheile, aber den krystallisirenden Stoff in größerer Menge, als D. Mezereum; er wurde darin zuerst von Vauquelin entdeckt und dann von C. G. Gmelin dargestellt, welcher bei seinen Untersuchungen die Angaben nicht bestätigt fand, die ich, p. 291., nach Vauquelin, über eine flüchtige Salzbase in der Daphne mitgetheilt habe.

Exostemma floribunda ist schon unter Cinchona erwähnt worden.

Laurus Cassia. Die Rinde von dieser Zimmetbaumart enthält, nach Bucholz: flüchtiges Oel 0,8, geschmackloses, gelbbraunes, weiches Harz 4,0, gummihaltiges Extrakt 14,6, Holzfaser mit einem Pflanzenschleim 64,3, Wasser (und Verlust) 16,3. Vauquelin fand in einer anderen Zimmetart 8 Proc. Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze grün färbt.

Laurus Cinnamomum. Der ächte, ceylonsche Zimmet ist von Vauquelin analysirt worden. Er fand darin sehr viel flüchtiges Oel, welches ich schon, pag. 486., beschrieben habe, ein weiches, aromatisches, durch Aether ausziehbares Harz, eisengrünenden Gerbstoff, Gerbstoffabsatz, Gummi, und endlich über 80 Proc. Holzfaser.

Pinus sylvestris. Der innere Theil der jungen Kiefernrinde wurde vor mehreren Jahren von Westring gegen intermittirende Fieber vorgeschlagen, was eine von mir damit, in Beziehung auf die Chinarinde vergleichend vorgenommene, Analyse veranlaßte. Ich fand darin: ein weiches Harz 6,92, Gerbstoff mit Absatz (pag. 596.) 6,65, ein, durch Bleiessig nicht fällbares Extrakt, das Zucker

## 800 Vogelkirschrinde. Quassia Simaruba.

und einen bitteren Stoff enthielt, 15,0, chinasauren Kalk 0,53, einen gelatinirenden Stoff 18,15, Feuchtigkeit und Verlust 5,25. - Das weiche Harz ist eigentlich eine Verbindung von Harz mit flüchtigem Oel; es hat einen angenehmen Tannengeruch, den es allmählich, während es erhärtet, verliert; es ist grünlichbraun, und seine Auflösung in Alkohol grüngelb. Die gelatinirende Substanz hat so ganz die von Braconnot von der Gallertsäure angegebenen Charactere, mit Ausnahme der Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, die ich nicht untersuchte, da diese Analyse 16 Jahr älter, als Braconnot's Entdekkung ist, daß ich kein Bedenken trage, sie für Gallertsäure zu halten, die bei der Analyse zum Theil mit Kali vereinigt war. Die Holzfaser der jungen Rinde hatte alle Eigenschaften der stärkeartigen Faser der Kartoffeln; sie quoll zu einer gallertartigen Masse auf und wurde beim Trocknen hornartig. Es scheint hieraus hervorzugehen, dals der Gallertsäure eine gewisse Menge Stärke eingemengt war, was das Nahrhafte der Kiefernrinde ausmacht, die in unfruchtbaren Jahren in den nördlichen Ländern statt des Brodes gebraucht wird.

Portlandia hexandra. Siehe Cinchona.

Prunus Padus. Die Rinde vom Vogelkirschbaum enthält, nach John, blausäurehaltiges flüchtiges Oel, Gerbstoff, nicht adstringirenden Extraktivstoff, Gummi und Holzfaser. Die übrigen Species von Prunus, wie Kirsch-, Pflaumen-, Aprikosen- und Pfirsich-Baum, enthalten in der Rinde kein blausäurehaltiges Oel.

Quassia Simaruba. Die Wurzelrinde von diesem Baum enthält, nach Morin: Harz, weich von einem flüchtigen, gelben Oel, das beim Erhitzen nach Benzoë roch und einen scharfen aromatischen Geschmack hat, ein bitteres Extrakt, Chlorkalium, Salze von Kali, Ammoniak und Kalkerde mit Aepfelsäure, Essigsäure und Oxalsäure, Spuren von Galläpfelsäure, Extraktabsatz und Holzfaser. Das bittere Extrakt erhält man, wenn man das Alkohol-Extrakt in Wasser auflöst, die Auflösung mit Bleizucker vermischt, filtrirt und den Ueberschuß des Bleisalzes durch

# Eichen - u. Weidenrinde. Solan, pseudo-quina. 801

Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf, nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit, ein sehr bitteres, in Alkohol lösliches Extrakt zurückbleibt, das von Alkali dunkler wird, ohne gefällt zu werden, und von Eisenoxydsalzen, von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Kupferoxyd und Quecksilberchlorid nicht gefällt wird.

Quercus Robur. Die ganze Zusammensetzung der Eichenrinde ist noch nicht bekannt. Die Versuche damit sind nur zur Ausmittelung ihres Gerbstoffgehaltes angestellt worden, wovon die Resultate schon, pag. 569., angeführt sind.

Salix alba. Die Weidenrinde ist von Bartoldi, so wie von Pelletier und Caventou, analysirt; die letzteren fanden darin: einen grünen Talg, ähnlich dem aus der China, wachsartiges Fett, gelben, schwach bitteren Farbstoff, Gerbstoff, welcher die Eisensalze grün färbt, aber weinsaures Antimonoxydkali nicht fällt, Gerbstoffabsatz von rothbrauner Farbe, eine Säure, die mit Talkerde ein in Wasser und Alkohol lösliches Salz giebt, Holzfaser. Sie konnten keine Salzbasis und keine stärkeartige Substanz entdecken. Den procentischen Gehalt des Gerbstoffs betreffend, siehe pag. 567.

Solanum pseudo-quina. Nach der Untersuchung von Vauquelin enthält diese Rinde: eine eigene, harzartige Substanz, von etwas bitterem Geschmack, die sich von Harz darin unterscheidet, daß sie in Wasser erweiccht und eine zusammenhängende Masse bildet, sich malaxiren läßt, ohne sich aufzulösen, und durch Trocknen wieder erhärtet, 2,0, einen fetten Stoff, der sich beim Abdampfen einer Alkohol-Infusion abscheidet, und aromatisch, dem Copaivabalsam nicht unähnlich schmeckt, 0,1, eine in Wasser und in Alkohol lösliche Materie, die beim Abdampfen eine durchscheinende, braungelbe Masse von äuſserst bitterem Geschmack giebt, die sich in Wasser mit blaßgelber Farbe auflöst, von Galläpfelinfusion vollständig niedergeschlagen wird, aber bei der Destillation kein Ammoniak giebt, 8,0, eine in Alkohol unlösliche, gummiartige Substanz, die von Gerbstoff reichlich gefällt wird,

# 802 Strychnos Pseudochina. Ulmenrinde.

und die sehr viel Stickstoff enthält, 3,16, eine geringe Menge, beim Kochen auflöslicher, Stärke, oxalsauren Kalk 5 bis 6,0, äpfelsaure Salze mit Kali, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, Spur von phosphorsaurem Kalk, Holzfaser 66,7. — Das bittere Extrakt von dieser Rinde soll fiebervertreibende Kräfte haben. Vauguelin konnte darin keine Spur von Solanin finden.

Strychnos Pseudochina. Die Rinde von diesem Baume ist ebenfalls von Vauquelin untersucht worden, welcher darin fand: einen harzartigen Stoff, von eigener Beschaffenheit, auflöslich in Spiritus von 0,845, aber wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, einen bitteren Extraktivstoff, ein braunes stickstoffhaltiges, oder mit einer stickstoffhaltigen Materie gemengtes Gummi, eine eigene Säure, die in sofern dem Gerbstoff ähnlich ist, als sie die Eisensalze mit grüner, und die Leimauflösung mit gelber Farbe fällt, aber mit Verschiedenheiten, die eine Verwechselung mit Gerbstoff nicht zulassen, - Diese Rinde enthält kein Strychnin, und soll in Brasilien als fiebervertreibendes Mittel gebraucht werden, was ihrem bitteren Extrakt zukommen möchte. Man erhält es aus dem Alkohol-Extrakt durch Auflösung in Wasser, und es ist nach dem völligen Eintrocknen, was schwer hält, durchscheinend, hell rothgelb, von einem äußerst bitteren, lange anhaltenden Geschmack, und ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die letztere Auflösung schäumt wie Seife, und in sehr concentrirtem Zustand läßt sie sich, wie geschmolzener Zucker, in Fäden ziehen; sie wird von Gerbstoff gefällt, und dieser Niederschlag ist so schwerlöslich, daß wenn die Flüssigkeit nur TOOD Extrakt enthält, sie von Galläpfelinfusion gefällt wird. Bei der Destillation giebt es kein Ammoniak, und mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure. Was die eigenthümliche Säure betrifft, so scheint sie nichts Anderes, als ein eigenthümlicher Gerbstoff zu sein, der sich indessen von dem Galläpfel-Gerbstoff darin unterscheidet, daß er nicht, wie dieser, das bittere Extrakt der Rinde fällt.

Ulmus campestris. Die Ulmenrinde enthält: ein

grünes, klebriges Fett, das von Alkohol und von Aether ausgezogen wird, und ein Gemenge von einem fetten Oel mit einem Harz zu sein scheint; es hat wenig Geschnack, der sich jedoch nach einiger Zeit als eine Schärfe im Schlunde offenbart. Man erhält es in Menge, wenn man den in Wasser unlöslichen Theil des Alkohol-Extrakts mit Aether behandelt, welcher eine geringe Menge einer braunen, dem Gerbstoffabsatz ähnlichen Materie zurückläßt. Wasser zieht aus dem Alkohol-Extrakt ein braunes Extrakt aus, welches unangenehm, aber weder bitter noch zusammenziehend schmeckt. Es fällt die Leimauflösung, färbt die Eisenoxydsalze undurchsichtig schwarzgrün und schlägt die Bleizucker-Auflösung mit dunkelgelber Farbe Nach Davy's Angabe enthält die Ulmenrinde nieder. 2,7 Proc. ihres Gewichts Gerbstoff. - Aus der mit Alkohol extrahirten Rinde zieht Wasser Gummi und äpfelsauren Kalk aus, und läßt einen in kaltem und in kochendem Wasser unlöslichen Pflanzenschleim zurück.

Wird die mit Alkohol und Wasser ausgezogene Rinde mit den Händen in Wasser geknetet, so wird eine bedeutende Menge von diesem Pflanzenschleim losgeweicht und die Flüssigkeit dadurch schleimig gemacht. Man gielst sie ab, und knetet die Rinde mit frischem Wasser so lange, als noch von diesem Schleim losgeweicht wird. Bringt man die Flüssigkeit auf ein Seihtuch, so fliefst das Wasser langsam ab und der Schleim sammelt sich an. Er ist in diesem Zustande gewöhnlich mit losgeriebenen Theilen von Rinde gemengt, hat man ihn aber rein bekommen, so bildet er farblose und wasserklare Klumpen. Um ihn von den mechanischen Einmengungen zu befreien, löst man ihn in einer kochendheißen, aber sehr schwachen Lauge auf, filtrirt durch Papier und sättigt dann die Flüssigkeit mit Essigsäure. Hiedurch wird der Schleim nicht gefällt, sondern die Auflösung läßt sich durch Abdampfen concentriren. Wenn sie zuletzt sehr consistent wird, so coagulirt man den Schleim mit Alkohol, welcher das essigsaure Kali auflöst und den Schleim zurückläßt. Nach dem Trocknen ist er hart, undurchsichtig, farblos, geschmack-

und geruchlos, läßt sich mit der größsten Leichtigkeit benetzen und schwillt in Wasser zu einem halbdurchsichtigen Schleim auf, wird von Jod nicht blau, wird von Alkohol nicht aufgeweicht, und giebt bei der Destillation brenzliches Oel und saures Wasser, welches kein Ammoniak enthält. - Er wird im Kochen von Alkali zu einer schleimigen, schwer filtrirenden und durch längere Berührung mit der Luft braun werdenden Flüssigkeit aufgelöst. Um zu filtriren, muß sie stark verdünnt werden. Seine Auflösung in Alkali wird, nach genauer Sättigung mit Essigsäure, nicht von Kalkwasser oder Kalksalzen gefällt; von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure wird sie etwas unklar, aber nicht gefällt; nicht von Galläpfelinfusion, Bleizucker oder schwefelsaurem Eisenoxyd, wohl aber von Alkohol und Bleiessig. Der Niederschlag von diesen beiden ist schleimig. Dieser Schleim ist also nicht Gallertsäure.

Obgleich diese Substanz zum Pflanzenschleim im Allgemeinen zu gehören scheint, vor dem er vielleicht auch keine besondere Aufmerksamkeit voraus verdient, so ist doch seine Geschichte merkwürdig geworden. Während des Sommers schwitzt zuweilen aus den Ulmen eine krankhaft secernirte Flüssigkeit aus, die essigsaures und kohlensaures Kali enthält, welches letztere sowohl diesen Schleim, als auch einen Antheil Extraktivstoff aufgelöst enthält, der durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Alkali's schnell in braunen Extraktabsatz umgewandelt wird. Eine solche Secretion von einer Ulme wurde im J. 1802 von Klaproth untersucht, welcher fand, daß sie eine trockne braune, in Wasser lösliche, und daraus sowohl durch Alkohol als durch Säuren fällbare Materie bildete. In diesem Falle schien der Schleim der Ulmenrinde eine solche Veränderung erlitten zu haben, daß er mit dem . Extraktabsatz, wodurch er braun gefärbt war, von Säuren gefällt wurde. - Thomson, welcher nachher Klaproth's Untersuchungen über diese Substanz, mit meinen Versuchen über die schleimigen Stoffe, die ich in der Rinde von Pinus sylvestris und in der Chinarinde gefunden hatte, verglich, schloß, es müsse dieser schleimige

Stoff in der Ulmenrinde, in der Kiefernrinde und in der Chinarinde identisch sein, und nannte ihn Ulmin. - Ich habe indessen schon angeführt, daß die in der Kiefernrinde enthaltene Substanz Gallertsäure zu sein scheine, weil sie von Säuren gefällt wird, während dagegen der Schleim in der Chinarinde, welcher dadurch nicht gefällt wird, von stärkeartiger Natur zu sein scheint. - Man nahm nun an, die Charactere des Ulmins seien, in Alkali auflöslich zu sein, unter gewissen Umständen in dieser Auflösung zu gelatiniren (was ich beim Kiefernrindeschleim fand), und von Säuren mit brauner Farbe gefällt zu werden. Diese Fällung gehört, wie wir gesehen haben, nicht dem Ulmenrindeschleim an, sie wird aber sowohl von Gallertsäure als von Extraktabsatz, von dem der Niederschlag die braune Farbe hat, bewirkt. Man übersah bald das Schleimige in diesem braunen Niederschlag, und man fing an, Alles Ulmin zu nennen, was aus einer alkalischen Auflösung von Pflanzenstoffen, die vorher mit Wasser und Alkohol ausgezogen waren, von Säuren mit brauner Farbe niedergeschlagen wurde. Darauf gab Braconnot diesen Namen dem mit Extraktabsatz analogen Stoff, in welchen Sägespähne durch Schmelzen mit Kalihydrat umgewandelt werden, so wie der braunen Substanz, welche von Alkali aus dem Rufs ausgezogen wird. So wurde der Name Ulmin für eine Menge von Stoffen mit äußeren Aehnlichkeiten, aber vielleicht von bedeutenden chemischen Ungleichheiten, gebraucht; man bezeichnete hiermit sogar die Substanz, welche Alkali aus der Dammerde auszieht, und diese Arten von Ulmin haben durchaus keine andere Beziehung mehr zur Ulme, Ulmus, als zu jeder andern Pflanze. Die Ableitung des Namens Ulmin für solche Stoffe ist daher eben so verwerflich, als es unrichtig ist, unter einer gemeinschaftlichen Benennung wenig untersuchte Körper zu bringen, die einige Aehnlichkeit mit einander haben. Durch diesen Mißsbrauch hat man nun Grund genug, das Wort Ulmin gänzlich zu verwerfen, da es zwecklos wäre, dasselbe, als einen besonderen Namen, dem Schleim der Ulmenrinde zu geben.

Winterania Canella. Nach der Analyse von

Henry enthält diese Rinde: ein scharfes, flüchtiges Oel, ein aromatisches, nicht scharfes Harz, gefärbtes Extrakt, extraktartigen, nur in kochendem Wasser löslichen Stoff, Gummi, Stärke, Pflanzeneiweißs, essigsaure, oxalsaure und salzsaure Salze von Kali und Kalkerde, und Holzfaser. Petroz und Robinet fanden nachher, statt des gefärbten und des nur in kochendem Wasser löslichen Extraktes, zwei andere, im Uebrigen aber dieselben Bestandtheile, wie Henry. Diese beiden sind ein eigener Zucker und ein sehr bitteres Extrakt von eigenen Characteren. Man erhält es, wenn man das Decoct der Rinde zum Extrakt abdampft, mit der Vorsicht, dals man das, sich während des Abdampfens absetzende Harz abscheidet. Der gut eingetrocknete Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und krystallinischen Zucker ungelöst läßt. Um den Extraktivstoff rein zu erhalten, dampft man den Alkohol ab, wobei sich einige Krystalle absetzen. Aether löst nachher das Extrakt und nicht die Krystalle auf, und giebt beim Verdunsten eine braune, weiche, sehr bitter schmeckende Substanz, die sich schwer in Wasser auflöst, sich aber damit zu weißen Flocken vereinigt. Die Auflösung ist sehr bitter. Die Krystalle sind ein dem Mannazucker sehr ähnlicher Zucker; er schmeckt süß, aber nicht so frisch wie jener, und schießt aus einer warmen Auflösung in Spiritus beim Erkalten fast gänzlich an. Er gährt nicht und wird von Salpetersäure schwer zersetzt; die Flüssigkeit ist gelb und giebt Oxalsäure. Beim Verbrennen riecht er nicht wie gebrannter Zucker, wie es mit dem Mannazucker der Fall ist, sondern eher etwas balsamisch. Die Destillationsproducte enthalten kein Ammoniak. -- Nach älteren Pharmacologen enthält diese Rinde eisenschwärzenden Gerbstoff, und das Decoct soll die Eisensalze stärker schwärzen, als die Infusion. Das flüchtige Oel in dieser Rinde beträgt, nach Cartheuser, 1 Proc.; es ist gelb, riecht durchdringend, bitter, schmeckt terpenthinartig, und trennt sich nach einigen Monaten Ruhe in ein sich absetzendes Stearopten und eine Schicht von darüber stehendem flüssigen Oel.

Zanthonylum caribaeum (Z. Clava Herculis L.). Chevallier und G. Pelletan haben diese, auf den Antillen als'fiebervertreibendes Mittel angewendete Rinde untersucht, und darin einen eigenen Stoff gefunden, den sie Zanthopikrin \*) nennen. Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, den man abdestillirt, worauf man das Extrakt zuerst mit Wasser auszieht, das einen rothbraunen Extraktivstoff auflöst, und darauf mit Aether, der ein halbdurchsichtiges, rothbraunes, nach Lakriz schmeckendes Harz aufnimmt. Der Rückstand wird in Alkohol aufgelöst, und beim Abdampfen dieser Auflösung setzen sich seidenglänzende, gelbe, nadelförmige Krystalle ab. Sie sind das Zanthopikrin. Dieser Stoff hat einen äußerst bitteren Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt sich beim Erhitzen zum Theil unverändert, wird von Wasser sehr schwer, und von Aether gar nicht aufgelöst. Blutlaugenkohle schlägt ihn aus der Auflösung in Wasser nieder, Alkohol zicht ihn aber wieder aus. Chlor wirkt nicht schnell darauf, und es kann durch schnelle Verdunstung oder Sättigung mit Alkali aus der Auflösung weggenommen werden, ohne daß sich das Zanthopikrin verändert hat. Durch längere Einwirkung entsteht ein brauner Niederschlag. Chlorichtsaures Natron zerstört dasselbe gänzlich. Schwefelsäure färbt es braun, aber durch Sättigung der Säure kommt die gelbe Farbe wieder hervor. Langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verändert seine Zusammensetzung, so dals ein Theil davon seine Krystallisirbarkeit verliert und ein gelbbraunes, sehr bitteres Extrakt bildet, nachdem man die Säure mit Kalk weggenommen hat. Salpetersäure ertheilt ihm eine röthliche Farbe, Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht darauf. Erdund Metallsalze werden nicht von ihm gefällt, aber ein großer Theil von diesen, in concentrirter Auflösung angewendet, verdrängen es aus der Flüssigkeit; es scheidet sich dabei in pomeranzengelben Flocken aus, die sich bei Zufügung von mehr Wasser wieder auflösen. Von Gold-

Sie nannten ihn eigentlich Zanthopicrite, was jedoch nicht mit der gewöhnlichen Endigung dieser Namen übereinkommt.

## 808 Fernambuk. Guajakholz. Blauholz. Quassia.

ehlorid wird es gefällt und der Niederschlag ist eine in Wasser unlösliche Verbindung von Chlorid mit Zanthopikrin, die aber in Zinnauflösung Goldpurpur, und in Silberauflösung Chlorsilber giebt. Chevallier und Pelletan glauben, die Wirksamkeit der Rinde hänge von dem Zanthopikrin ab.

### Holzarten

Caesalpinia Crista. Gelbes Fernambuk enthält, nach der Analyse von Chevreul: flüchtiges Oel, einen extraktartigen, schon pag. 659. beschriebenen, Farbstoff, Gerbstoff, freie Essigsäure, Galläpfelsäure, Kali- und Kalksalze von diesen Säuren, oxalsauren Kalk, Gyps und Holz.

Guajacum officinale. Das Guajak- oder Franzosenholz, ist nicht von neueren Pharmacologen untersucht worden. Hagen fand gegen 3 pC. Harz darin. Trommsdorff fand dessen Menge veränderlich. Eine Unze gab, bei der Extraction mit Alkohol, von 35 bis 160 Gran Alkohol-Extrakt, und von 45 bis 96 Gran Wasser-Extrakt. Durch Kochen des geraspelten Holzes mit Wasser löst sich sehr viel Harz in diesem auf, das meiste aber bleibt zurück, und bewirkt, daß die gekochten Spähne in der Luft blau werden.

Haematoxylon Campechianum. Das Blauholz enthält nach der Analyse von Chevreul: flüchtiges Oel, einen fetten oder harzartigen Stoff, Hämatin (schon p. 661. beschrieben), einen eigenen braunen, in Alkohol löslichen, aber in Wasser oder Aether unlöslichen Stoff, der zum Hämatin große Verwandtschaft hat, in dieser Verbindung von Wasser, Alkohol und Aether aufgelöst wird und die Leimauflösung fällt; eine pflanzenleimartige Substanz, freie Essigsäure, Salze von Kali, Ammoniak und Kalk mit Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, oxalsauren Kalk, Holzfaser, und in der Asche derselben Thonerde, Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

Morus tinctoria. Siehe pag. 668.

Quassia excelsa. Das sogenannte Lignum Quas-

siae ist eigentlich das Holz von der Wurzel. Es ist nicht analysirt, aber bei den damit angestellten Versuchen hat man gefunden, dals es enthält: eine geringe Spur von einem flüchtigen Oel, ein eignes bitteres Extrakt, Gummi, Salze von Kalkerde mit Weinsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure, Chlorkalium, Holzfaser. Der bittere Stoff der Quassia ist in Wasser schwerlöslich, in Aikohol viel leichter auflöslich. Seine Auflösung in Wasser setzt beim Abdampfen den bitteren Stoff in Gestalt eines weichen, fast harzartigen Ueberzugs auf dem Gefäß ab; und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt hellgelb. In der Kälte ist er hart, in der Wärme weich; er schmeckt sehr bitter, aber gar nicht scharf oder widrig. Bei der Destillation giebt er kein Ammoniak. Von Spiritus wird er leicht gelöst, nicht aber von wasserfreiem Alkohol oder Aether. Seine wäßrige Auflösung wird nicht von Alkali gefällt; sie färbt die Eisenoxydsalze grüngelb und bildet nach einiger Zeit einen graugelben Niederschlag. Er wird, nach Pfaff, von essigsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch er sich von dem bitteren Stoff in der Wurzelrinde von Quassia Simaruba unterscheidet; er wird nicht von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Galläpfelinfusion fällt ihn nicht, und mit Leimauflösung bleibt seine Auflösung klar. Eine Auflösung davon in Zuckerwasser ist ein gutes Fliegengift.

Solanum Dulcamara. Die Stengel vom Bittersüß geben, nach Pfaff's Untersuchung, ein eigenes zukkerartiges, aber zugleich bitteres Extrakt, welches er Picroglycion nannte, und wovon sie 21,8 Proc. enthalten. Es hat seinen süßen Geschmack von Zucker, und den bitteren von Extraktivstoff und vorzüglich äpfelsaurem Solanin.

Strychnos colubrina. Das Schlangenholz ist von Pelletier und Caventou analysirt. Es enthält ein grünes, butterartiges Fett, Wachs, gelben Extraktivstoff, igasursaures Strychnin, Gummi und Holzfaser.

## Kräuter und Schwämme.

Anemone nemorosa, Pulsatilla u. a. Siehe Anemon, pag. 508.

Artemisia Absinthium. Der Wermuth ist nicht in neuerer Zeit untersucht worden. Nach Dörffurt erhält man von trocknem Wermuth nicht ganz 1 Procent (0,84) flüchtiges Oel,  $8\frac{1}{2}$  bis 9 Proc. grünes Harz und 25 bis 30 Proc. gummiartiges Extrakt, welches, nach der Zerstörung im Feuer,  $11\frac{1}{2}$  Proc. vom Gewicht des Wermuths Asche giebt, die  $\frac{2}{7}$  nach aus kohlensaurem Kali besteht, welches ehemals Sal Absinthii genannt wurde. Dieses Alkali ist, nach Kunsemüller, in dem Wermuth mit Essigsäure verbunden gewesen.

Agaricus, Boletus, Peziza, Helvella u. a. Die Schwämme sind zuerst von Braconnot untersucht worden, der darin mehrere, schon oben beschriebene Stoffe, die Schwammsäure, Boletsäure, den Schwammzucker und das Schwammskelett oder Fungin entdeckte. Sie wurden hierauf von Vauguelin untersucht, und Braconnot vermehrte seine älteren Untersuchungen mit neuen. Die Morcheln (Helvella Mitra) sind von Schrader analysirt. Die im Allgemeinen in den Schwämmen vorkommenden Substanzen sind: ein krystallinisches Fett, ein butterartiges, halb festes Fett, Pflanzeneiweißs, Schwammzucker. zwei stickstoffhaltige Materien, von denen die eine in Wasser und in Alkohol, und die andere nur in Wasser löslich ist, Salze von Kali und Ammoniak mit Schwammsäure, Boletsäure, Phosphorsäure und bisweilen Essigsäure, Schwammskelett und Wasser. Manche enthalten Gummi und Pflanzenschleim. - Werden zerstoßene Schwämme mit Wasser ausgezogen, und dieses dann zum Extrakt abgedampft, so löst Alkohol aus diesem Extrakt Schwammzucker und eine stickstoffhaltige Substanz auf, die man dadurch trennt, dass nach Verdunstung des Alkohols eine kleinere Menge Alkohol den Zucker auszieht und die stickstoffhaltige Substanz zurückläßt, die zur Auflösung mehr Alkohol bedarf. Diese Materie wird von Wasser mit braunbraungelber Farbe aufgelöst, giebt nach dem Abdampfen einen extraktartigen Rückstand, riecht beim Verbrennen wie Bratensauce, giebt bei der Destillation Ammoniak und verhält sich ganz wie das Fleischextrakt (Osmazom). Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extrakts wird größtentheils von Wasser aufgenommen, welches ein wenig geronnenes Eiweiß zurückläßt. Die Auflösung enthält eine eigene stickstoffhaltige Materie, von brauner Farbe und starkem Schwammgeruch, nebst den in Alkohol unlöslichen Salzen. Diese Materie ist in Alkohol ganz unauflöslich, wird aber von Branntwein aufgenommen; ihre concentrirte Auflösung gelatinirt nicht, und wird von Galläpfelinfusion und von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Bei der Destillation bläht sie sich auf, riecht zuerst nach Schwämmen und giebt dann, außer den gewöhnlichen Destillationsproducten, viel kohlensaures Ammoniak.

Aus dem mit Wasser extrahirten Schwamme zieht Alkohol im Kochen Fett aus. Beim Erkalten setzt sich Stearin ab, welches, wie Wallrath, in Blättern krystallisirt erhalten werden kann; beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich ein schmieriges Fett, ein Gemenge von Stearin und Elain, ab, das vielleicht auch einen Antheil Harz enthält. - In dem gewöhnlichen Fliegenschwamm (Agaricus muscarius) findet sich ein eigener Stoff, der bei Menschen Schwindel und Rausch, und in größerer Menge sehr gefährliche Symptome und selbst den Tod verursacht. Wegen dieser Eigenschaften gebrauchen ihn die Kamtschadalen und Koräken als berauschendes Mittel, und es wird behauptet, dass der Urin eines so Berauschten berauschende Wirkungen bekomme, das heifst, daß der berauschende Stoff unzersetzt durch die Urinwege gehe. Schrader fand in dem Fliegenschwamm eine in Wasser lösliche rothe Materie von scharfem Geschmack, der er die narcotische Wirkung zuschreibt. Nach der Analyse von Vauquelin enthält dieser Schwamm nur die oben aufgezählten gewöhnlichen Stoffe. — Siehe ferner Boletus, Helvella und Peziza.

Asparagus officinalis. Die Spargeln sind von III. 52 Robiquet und nachher von Vauquelin und Robiquet gemeinschaftlich untersucht worden. Der letztere preiste die Stangenspargel, so wie sie gewöhnlich als Speise benutzt werden, aus, und untersuchte die Bestandtheile des Saftes, unterließ aber gänzlich die Untersuchung des Ausgepressten, welches das nach dem Kochen der Spargeln zurückbleibende Nahrungsmittel ausmacht, während dagegen die Bestandtheile des Saftes von dem Wasser, womit sie gekocht werden, aufgenommen werden. - Der Saft ist unklar, gelblich und von unangenehmen Geruch; durch Filtriren läßt sich ein grünliches Farbwachs, vermischt mit Pflanzeneiweils, abscheiden; kochender Alkohol zieht daraus, mit Hinterlassung des Eiweißses, Wachs aus, das sich beim Erkalten absetzt, und nach dem Verdunsten der Auflösung bleibt ein zähes, grünliches, scharf schmeckendes und vielleicht mit Oel vermischtes Harz zurück. Beim Aufkochen des filtrirten Saftes setzt sich noch mehr Pflanzeneiweiß ab. Wird der geklärte Saft zur Syrupsconsistenz abgedampft und einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen gelassen, so schießen darin Krystalle an, die eine eigene Substanz sind, welche man

Asparagin genannt hat; außer diesem schießt zugleich bisweilen etwas Mannazucker an, von dem sich das Asparagin durch warmen Alkohol trennen läßt. Durch wiederholte Auflösung in Wasser und krystallisiren erhält. man das Asparagin rein. Es krystallisirt in wasserklaren Prismen mit rhombischer Basis, mit Winkeln von 130° und 50°, und Abstumpfung der spitzen Winkel und der Endkanten. Es ist hart und spröde, hat einen schwachen, ekelhaften Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, giebt bei der Destillation, außer den gewöhnlichen Producten der Pflanzenstoffe, etwas Ammoniak, und enthält also Stickstoff. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser auf, aber nicht in Alkohol. Von Salpetersäure wird es zersetzt, und giebt Bitterstoff und Ammoniak, welches sich mit der Säure verbindet. Seine wäßsrige Auflösung wird nicht von Alkali, neutralen Baryt- oder Blei-Salzen, und nicht von Galläpfelinfusion gefällt. - Im Uebrigen ent-

## Boletus Jugl. Lerchenschwamm. B. pseudoigniar. 813

hält der Spargelsaft essigsaures und phosphorsaures Kali in ziemlicher Menge, phosphorsauren Kalk, eine in Alkohol unlösliche Substanz, die von Galläpfelinfusion gefällt wird und dem Stärkegummi gleicht, Extraktivstoff, und endlich einen Farbstoff, der von Alkali gelb und von Säuren rosenroth wird.

Boletus Juglandis enthält, nach Braconnot, fettes Oel 0,09, Talg 0,10, Schwammzucker 0,04, stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Substanz 1,43, stickstoffhaltige, in Alkohol lösliche Materie 0,95, Pflanzeneiweiß 0,58, schwammsaures Kali mit Spuren von phosphorsaurem Kalk 0,48, lederartiges Schwammskelett 7,60, Wasser 88,77.

Boletus Laricis. Der Lerchenschwamm enthält in getrocknetem Zustand, nach Bucholz: ein scharfes, nur in kochendem Terpenthinöl lösliches Harz 9,0, ein in kaltem Terpenthinöl leichtlösliches Harz 41,0, bitteres Extrakt 3,0, Gummi 6,0, Schwammskelett 30,6, Wasser und Verlust 10,4. Das Harz ist der wirksame Bestandtheil des Lerchenschwamms; es ist leberbraun, spröde, giebt ein erbsengelbes, in's Braune ziehendes Pulver, riecht beim Erhitzen nach gebranntem Fett und nach Harz, zeigt beim Kauen keinen Geschmack, aber seine Auflösung in Alkohol schmeckt äußerst bitter. Es wird angegeben, daßs man damit bisweilen das Jalappenharz verfälscht, mit dem es sowohl im Aeußern als in den medicinischen Wirkungen Aehnlichkeit hat.

Boletus pseudoigniarius unterscheidet sich, nach Braconnot, von anderen Schwämmen darin, daß der darin enthaltene Zucker nicht krystallisirt erhalten werden kann, leichter in Wasser als in Alkohol löslich ist, und daß seine Auflösung von Barytwasser, von salpetersaurem Bleioxyd und von Gerbstoff gefällt wird, was entweder dem Zucker selbst eigenthümlich ist, oder einer damit chemisch verbundenen Substanz zukommt, gleich wie wir es oben bei der Erdnuß (der Wurzel von Lathyrus tuberosus) gesehen haben. Außerdem enthält er boletsaure und schwammsaure Salze.

52 \*

#### Weisskohl. Isländisches Moos. 814

Brassica oleracea. Von unserem gewöhnlichen , Weilskohl ist nur der ausgepreßte Saft untersucht. Schrader fand darin, nach 100 Th. frischem Kohl berechnet: grünes Satzmehl 0,63, Pflanzeneiweiß 0,29, Harz 0,05, gummiartiges Extrakt 2,89, in Alkohol und Wasser löslichen Extraktivstoff 2.84. Aufserdem schwefelsaures und salpetersaures Kali, Chlorkalium, äpfelsauren und phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul.

Cetraria Islandica. Das isländische Moos ist von mir analysirt worden. Es enthält: grünes Wachs (Blattgrün) 1,6, einen eigenen bitteren Stoff, den man Moosbitter nennen könnte, 3,0, nicht krystallisirbaren Zucker 3.6, Gummi 3,7, Extraktabsatz 7,0, Moosstärke 44,6, saures Kalisalz, welches ich für weinsaures hielt, nebst einem Kalksalz von derselben Säure, und phosphorsauren Kalk 1,9, stärkeartiges Skelett 36,2 (Gewichtszuschuß 1,6). -Wird das isländische Moos mit Alkohol gekocht, so zieht dieser Blattgrün, den bitteren Stoff und Zucker, nebst etwas Extraktabsatz und Salzen, aus. Aether zieht aus dem Alkohol-Extrakt Blattgrün aus. Wasser löst hierauf den syrupartigen Zucker, braunen Extraktivstoff und Salze auf, und läst das Moosbitter ungelöst. Dieser bittere Stoff hat folgende Eigenschaften: er ist hellgelb, pulverförmig, leicht und hat einen unbeschreiblich bitteren Geschmack, der lange anhält und am meisten mit der Bitterkeit der vegetabilischen Salzbasen Aehnlichkeit hat; er besitzt aber durchaus keine Eigenschaften weder einer Base noch einer Säure. Beim Erhitzen schmilzt er unvollständig, bläht sich auf und zersetzt sich ohne Ammoniak-Geruch. In Wasser ist er sehr schwerlöslich: die im Kochen gesättigte Auflösung hat einen schwachen Stich in's Grüngelbe und einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Abdampfen läßt sie den bitteren Stoff wieder pulverför. mig zurück. Durch länger fortgesetztes Kochen zersetzt er sich, die Flüssigkeit wird braun und verliert den bitteren Geschmack. In Alkohol ist er leichter auflöslich. als in Wasser, aber doch auch in kaltem Alkohol schwer

auflöslich. Die Auflösung ist gelbgrün und läfst den bitteren Stoff beim Abdampfen pulverförmig, wie Pollen, zurück. In verdünnten Säuren ist er nicht auflöslicher, als in Wasser. Sein bestes Auflösungsmittel ist kohlensaures Kali; diese Auflösung ist grün und unbeschreiblich bitter. Von Säuren wird er daraus in gallertartigen, der Thonerde ähnlichen Klumpen niedergeschlagen, die sich in einem Ueberschuß von Säure nicht auflösen. Wird die Auflösung in Alkali gekocht, so verliert sie, indem das Aufgelöste seine Zusammensetzung verändert, ihre Bitterkeit. Eine Auflösung von Moosbitter in Wasser wird von Bleiessig mit hellgrauer Farbe, und von salpetersaurem Quecksilberoxydul als ein weißer Schleim gefällt. Von Eisensalzen wird sie nicht verändert. Durch Gährung der Moosinfusion wird dieser Stoff zerstört. Derselbe ist in dem Decoct vom isländischen Moos eine höchst unangenehm schmeckende Beimischung. Er läßt sich mit der größten Leichtigkeit durch 24 stündige Maceration des Mooses mit kalter, schwacher Kaliauflösung ausziehen, worauf man das Moos, vor dem Auskochen, mit Wasser auswäscht. - Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Moos nimmt kaltes Wasser Gummi, und eine kalte Alkali-Auflösung Extraktbsatz auf, worauf sich durch Kochen mit Wasser die Moosstärke auflöst, wie schon p. 311. angeführt wurde. Die vom Alkali ausgezogene Absatz-Materie hat ihre Eigenthümlichkeiten. Wird das Alkali mit Essigsäure gesättigt und die Flüssigkeit abgedampft, so zieht Alkohol das essigsaure Kali aus, und lässt diesen Stoff als eine braune, wie Cautschuck elastische oder dem coagulirten Eiweiß ähnliche Masse zurück, die aber bei der Destillation kein Ammoniak giebt und von überschüssig zugesetzter Essigsäure nicht aufgelöst wird. Ist diefs vielleicht mit Extraktabsatz gemeinschaftlich gefällte Gallertsäure? Das Moosskelett hat ungefähr die den stärkeartigen Faserstoff charakterisirenden Eigenschaften, wie er in verschiedenen Wurzeln, wie Kartoffeln, Erdäpfeln u. a., enthalten ist. Es ist nach dem Auskochen schleimig und trocknet langsam zu einer knochenharten, schwarzen, im Bruche glasigen Masse. Angezündet, glimmt es, ungefähr wie Torf oder Zunder, ohne Flamme, und mit Verbreitung eines brenzlich säuerlichen Geruchs fort, und läßt viel weiße Asche zurück. Einige Zeit lang mit Wasser im Papinischen Topf gekocht, löst sich ein Theil zu einem, in jeder Hinsicht mit dem Gummi von gerösteter Stärke übereinkommenden Gummi auf. Eben so wird es durch Kochen mit Essigsäure partiell in Gummi verwandelt. Salzsäure löst dasselbe nicht auf; kaustisches Kali färbt sich braun damit, ohne es aufzulösen. In Bleiessig gelegt, verbindet es sich mit Bleioxyd, schrumpft zusammen, wird hart und hellgrau. In Galläpfelinfusion schlägt es Gerbstoff auf sich nieder und wird gewissermaßen gegerbt.

Was die Salze des isländischen Mooses betrifft, die ich für weinsaure gehalten habe, aus dem Grunde, weil das Kalisalz sauer ist und Kalksalze nicht fällt, so hat Pfaff neuerlich gezeigt, daß die Säure darin eine eigene Säure ist, die er Flechtensäure (Acidum lichenicum) nennt. Ich hatte gefunden, daß dieses saure Kalisalz aus dem Moos durch Alkohol ausgezogen werde, und daß es beim Glühen nicht wie Weinstein roch, dessen ungeachtet aber blieb ich dabei, es müsse weinsaures sein, da es nicht oxalsaures war. Das saure Salz erhält man aus dem Alkohol-Extrakt nach dem Ausziehen des Harzes durch Aether und des Bitterstoffs und Syrups mit wenig Alkohol; es bleibt bräunlich zurück, und kann durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren farblos erhalten werden, und enthält dann zugleich eine Portion Kalksalz.

Pfaff zieht diese Saure aus dem isländischen Moos so aus, daß er das Moos mit Wasser macerirt, worin auf ein Pfund Moos zwei Drachmen kohlensaures Kali aufgelöst sind. Diese Auflösung, die wahrscheinlich ein reineres Product liefern würde, wenn sie kein Kali enthielte, wird mit Essigsäure fast gesättigt, und mit einer Auflösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Bleioxyd mit Extraktivstoff, Moosbitter und der neuen Säure, nebst Kalkerde. Er wird abfiltrirt. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit schlug

sich, nach Pfaff's Versuchen, nach einer Weile eine reinere Verbindung von Bleioxyd mit der neuen Säure nieder, die für sich genommen wurde. Aus dem ersten Niederschlag scheidet Schwefelwasserstoff ein saures Kalksalz ab, das sich durch Abdampfung der Flüssigkeit krystallisirt erhalten läßt. Aus dem letzten Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff die reine Säure erhalten. Sie schießt in weißen, prismatischen, dicht zusammengehäuften Nadeln, von sehr saurem Geschmack, an. Bei der Destillation verflüchtigt sich diese Säure, ohne zu schmelzen und ohne Kohle zu hinterlassen: der weiße Rauch davon hat einen eigenen, characteristischen aromatischen Geruch. Die beste Art, diese Säure zu gewinnen, möchte wohl die sein, daß man aus dem gereinigten sauren Kalksalz die Kalkerde durch kohlensaures Kali niederschlüge, darauf durch salpetersaures Bleioxyd flechtensaures Blei ausfällte, und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Pfaff hat über den Grad ihrer Auflöslichkeit in Wasser und Alkohol, aus welchem letzteren sie in Nadeln anschiefst, nichts angegeben. Ihre Sättigungscapacität ist sehr groß, nämlich 16,95. Das flechtensaure Kali krystallisirt in rechtwinklichen, vierseitigen Prismen, zuweilen auch in feinen Nadeln und Blättchen, und ist in der Luft'unver änderlich. Das Natronsalz bildet luftbeständige Nadeln, eben so das Ammoniaksalz. Das saure Kalksalz schiefst dendritisch und in unregelmäßigen Pyramiden an. Es braucht 18 Th. Wassers zur Auflösung. Das neutrale Kalksalz ist schwerlöslich und setzt sich als ein nadelförmig krystallisirter Niederschlag ab. Das Baryt- und Strontian-Salz werden sogleich weiß und pulverförmig niedergeschlagen. Zinkoxyd, Manganoxydul und Eisenoxyd geben unlösliche Verbindungen. Der Niederschlag mit Eisenoxyd gleicht dem bernsteinsauren Eisenoxyd. Mit Salzen von Talkerde, Thonerde, Beryllerde, so wie von Uran, Nickel, Kobalt, Kupfer, Gold und Platin, entstehen keine Niederschläge. - Pfaff bemerkt, daß zwischen dieser Säure und der Boletsäure sehr große Aehnlichkeit statt finde, daß aber die Flechtensäure mit Baryterde ein

## 818 Löffelkraut. Schierling. Erdrauch.

viel schwerlöslicheres Salz gebe. Es muß ausführlicheren Untersuchungen zur Entscheidung überlassen bleiben, ob sie identisch sind, oder nicht.

Cochlearia officinalis. Das nach dem Einkochen des ausgepreisten Saftes vom Löffelkraut erhaltene Extrakt enthält, nach Braconnot: ein braunes, süßes, nur in heißem Alkohol lösliches, von Gerbstoff fällbares Extrakt, 48,33, einen in Alkohol unlöslichen, von Gerbstoff fällbaren Stoff, 32,00, ein Kalisalz mit einer Pflanzensäure 6,67, ein Kalksalz mit einer Pflanzensäure 8,67, Gyps und Chlorcalcium (nebst Verlust) 5,00. — Die frische Pflanze selbst enthält, außer diesem Saft, ein scharfes, schwefelhaltiges Oel (pag. 498.), Pflanzeneiweiß, Blattgrün und Holzfaser. In dem Safte des Löffelkrauts hat man bisweilen Salpeter gefunden.

Conium maculatum. Der giftige Saft des Schierlings ist von Schrader analysirt worden, welcher seine Zusammensetzung auf eine erstaunenswürdige Art der vom Weißkohl-Saft ähnlich fand. Er enthielt, von 100 Th. frischem Schierling berechnet: grünes Satzmehl 0,80, Pflanzeneiweiß 0,31, Harz 0,15, gummiartiges Extrakt 3,52, in Wasser und Alkohol löslichen Extraktivstoff 2,73, außerdem Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul, mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure. Wovon eigentlich die giftigen Wirkungen des Schierlings abhängen, konnte er nicht ausmitteln. Später hat wohl Peschier behauptet, er habe im Schierling ein Salz von einer neuen Säure mit einer neuen Base entdeckt, das er coniumsaures Conin nennt; diese Angabe bedarf indeß noch der Bestätigung.

Fumaria officinalis. Nach der Analyse von Merk enthält der Erdrauch: Blattgrün und Pflanzeneiweiß in Form von grünem Satzmehl, einen bitteren Extraktivstoff, gemengt mit einer in Alkohol und Wasser löslichen, stickstoffhaltigen Materie, die von Galläpfelinfusion gefällt wird, ein weiches Harz, Gummi, Gyps, weinsauren Kalk, schwefelsaures Køli, Chlorkalium und phosphorsauren Kalk. 100 Th. frischen Erdrauchs geben 74 Th. ausgepreßten Saft.

Gratiola officiualis. Vauquelin fand in dem ausgeprefsten Saft der sogenannten Erdgalle: sehr wenig Pflanzeneiweiß, denn der Saft wird sowohl durch Aufkochen als auch durch Galläpfelinfusion nur unbedeutend getrübt; einen eigenen Stoff, auf dem die drastische Wirkung der Erdgalle zu beruhen scheint, und den man erhält, wenn der Saft zum Extrakt abgedampft, dieses mit Alkohol behandelt, die Auflösung abgedampft und aus dem Rückstand, vermittelst kalten Wassers, eine Portion Extraktivstoff und Salze ausgezogen werden. Die hierbei zurückbleibende klebrige Masse hat einen äußerst bitteren Geschmack, der indessen anfangs etwas Süfsliches zeigt. Beim längeren Aufbewahren erhärtet sie. In Alkohol ist sie leichtlöslich und wird auch von kochendheiſsem Wasser aufgelöst, wiewohl hiervon eine große Menge nöthig ist. Noch mit den übrigen Bestandtheilen der Pflanze gemengt, wird er von Wasser in größerer Menge aufgelöst, als der reine. Seine Auflösung in Wasser rötliet das Lackmuspapier und fällt den Bleizucker mit brauner Farbe, welcher Niederschlag in Salpetersäure auflöslich ist. - Das, was kaltes Wasser aus dem Rückstande nach der Abdampfung der Alkohol-Auflösung auszieht, ist ein brauner, wegen einiger Einmengung vom vorigen bitterschmeckender Extraktivstoff. Der in Alkohol unlösliche Theil des eingekochten Saftes ist ein Gummi, welches mit Salpetersäure eine schwerlösliche, pulverförmige, saure, der Schleimsäure ähnliche Substanz giebt. Außer dem Gummi ist darin auch eine stickstoffhaltige Materie enthalten. Im Uebrigen enthält der Saft folgende Salze: äpfelsaures Kali und Kalkerde, phosphorsauren und oxalsauren Kalk, und in der Asche des Extrakts findet man außerdem Kieselerde und Eisenoxyd.

Helvella Mitra. Die Morcheln enthalten, nach der Untersuchung von Schrader: krystallisirendes Stearin 1,0, ein braunes fettes Oel 3,0, Schwammzucker 2,0, in Alkohol lösliche stickstoffhaltige Materie, freie Boletsäure und freie Milchsäure enthaltend, nebst Chlorkalium,. 29,4, in Alkohol unlösliche, gummiartige, stickstoffhaltige Materie 5,4, Pflanzeneiweiß 1,?, boletsaures und phosphorsaures Ammoniak und Kali 8,0, Schwammskelett (Fungin) 39,6, Wasser 10,4.

Hordeum vulgare. Um einen Begriff von der chemischen Mischung der Stengel der Gräser zu geben, will ich hier Einhof's vortreffliche Untersuchungen über das sowohl noch grüne und unreife, als auch über das gelbe und reife Stroh von gewöhnlicher Gerste anführen.

a) Grüne, unreife Stengel, vor dem Hervortreten der Aehre gesammelt, verlor beim völligen Austrocknen 82,81 Proc. Wasser. Zerstolsen und ausgepreist und das Zurückbleibende so lange mit Wasser ausgezogen, als sich dieses noch färbte, blieb zuletzt weiße, etwas in's Grüne ziehende Pflanzenfaser zurück, die nach dem Trocknen 9,54 vom Gewicht der frischen Stengel ausmachte. - Der ausgepreiste Saft gleicht einer grünen Milch, riecht stark nach frischem Gras und klärt sich weder von selbst noch durch Seihen. Bis zu ungefähr +75 bis 80° erhitzt, sammelt sich das darin aufgeschlämmte Satzmehl, setzt sich ab und läßt sich dann abfiltriren. Sein Gewicht betrug 2.45. Es läßt sich wieder leicht in Wasser aufschlämmen, sinkt aber auch wieder nieder. Dieses Satzmehl besteht aus Blattgrün, welches sich durch Alkohol ausziehen läßt, aus coagulirtem PHanzeneiweißs, welches sich in verdünntem kaustischen Kali auflöst, und aus etwas beim Stampfen der grünen Pflanze vor dem Auspressen losgeriebener Pflanzenfaser. Wird der vom Satzmehl abfiltrirte Saft gekocht, so gerinnt noch mehr Pflanzeneiweiß, das sich abfiltriren läßt, und beim Abdampfen der klaren Flüssigkeit bleibt ein braunes Extrakt zurück. Aus diesem nimmt Alkohol einen braunen Extraktivstoff von einem unangenehmen, aber wenig bitteren Geschmack auf, der von Alaun, dessen freie Säure zuvor genau gesättigt wurde, und von Zinnchlorür mit brauner Farbe gefällt wird, und der beim Abdampfen, so wie auch durch Einwirkung von Chlor, einen schwerlöslichen, gelbbraunen Absatz bildet; kurz, welcher die allgemeinen Charactere des Extraktivstoffs hat. Aether löste nichts daraus auf, zum Beweise

820

der Abwesenheit von Harz. Dieser Extraktivstoff beträgt 2,9 Proc. vom Gewicht der Stengel. — Das, was Alkohol aus dem Rückstande des eingekochten Saftes nicht auflöste, war in Wasser unauflöslich; aber kaustisches Kali nahm Pflanzeneiweiß daraus auf, mit Hinterlassung von phosphorsaurem Kalk. Der ganze Gehalt von Pflanzeneiweiß (den im Satzmehl nicht mit gerechnet) betrug 0,9 Proc. Die phosphorsaure Kalkerde, die im Safte durch einen Ueberschuß von Phosphorsäure aufgelöst war, betrug 0,4 Procent, (Verlust 1,17).

b) Die gelben reifen Stengel enthielten nicht mehr als 10,94 Proc. Wasser. Mit kaltem Wasser gaben sie eine gelbe Infusion, aus der sich durch Kochen und beim Abdampfen Pflanzeneiweiß absetzte, 1,7 Proc. vom Gewicht der Stengel. Die zum Extrakt abgedampfte Infusion gab einen braunen bitterschmeckenden Stoff, wovon sich das Meiste in Alkohol auflöste; der darin unauflösliche Theil verhielt sich im Uebrigen, im Geschmack und zu Reagentien, ganz gleich, so dals beide als dieselbe Art von Extraktivstoff betrachtet werden können, wie er in dem grünen Stengel enthalten ist. Sein Gewicht betrug 2,45 Proc. Aus den mit kaltem Wasser ausgezogenen Stengeln wurde, durch wiederholtes Kochen mit Wasser, ein Gemenge von demselben in Alkohol theils löslichen, theils unlöslichen Extrakt mit Extraktabsatz und Kieselerde erhalten. Das in Alkohol und Wasser auflösliche Extrakt betrug 13,04, oder mit dem von kaltem Wasser ausgezogenen zusammen 15,49. - Der beim Auflösen des Extrakts in Wasser zurückbleibende Extraktabsatz betrug 0,9, hinterließ aber beim Verbrennen 0,71 Kieselerde. Auf welche Weise und in welcher Verbindung diese Kieselerde im Stroh-Decoct aufgelöst war, ist nicht aus den analytischen Versuchen zu ersehen. Unlösliche Pflanzenfaser 70,31. Diese enthält indessen noch verändertes Blattgrün, ausziehbar durch kochenden Alkohol, nach dessen Abdestilliren es als ein gelbes Wachs zurückbleibt, nebst geronnenem Pflanzeneiweiß, welches sich durch eine verdünnte. warme Kalilauge ausziehen und daraus dann niederschlagen

läßt. Die Mengen derselben wurden nicht bestimmt. — Diese beiden Untersuchungen von Einhof zeigen uns die chemische Natur der gewöhnlichen Nahrungsmittel des Rindviebes, da man annehmen kann, daß die Zusammensetzung des frischen Grases mit der der frischen Gerstenstengel übereinkommt. Ich werde weiter unten noch eines dahin gehörenden Stoffes, nämlich die Untersuchung des grünen Erbsenstrohes, anführen, als eine Probe von der Beschaffenheit derjenigen grünen Diadelphisten, welche von dem Vieh im frischen Zustande oder als Heu verzehrt werden.

Hyoscyamus niger. Das Bilsenkraut enthält einen giftigen, betäubenden Stoff von noch unbekannter Natur, welcher durch Infusion mit fettem Oel aus den frischen Blättern ausgezogen werden kann. Eine mit kochendem Wasser bereitete Infusion von trocknem Bilsenkraut ist, nach Schmieder, grün, riecht urinös, geht leicht in Fäulniß über und wird dann roth. Sie röthet Lackmuspapier, wird von kaustischem Kali dunkelgelb, wird von essigsaurem Kupferoxyd dunkelgrün, von einer Auflösung von arsenichter Säure braun, von Quecksilberchlorid grau, von Brechweinstein weiß, und stark schwarzbraun von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Diese Reactionen deuten auf einen nicht gewöhnlichen Bestandtheil, der wohl näher kennen gelernt zu werden verdiente. Von trocknem Bilsenkraut erhält man 3 seines Gewichts Extrakt. Aus dem ausgepreßten Saft wird ein Extrakt bereitet, welches nach und nach unwirksam wird.

Indigofera Anil. Siehe das Folgende.

Isatis tinctoria. Die Waidpflanze ist von Chevreul mit vorzüglicher Sorgfalt untersucht worden. Er fand, daß von 100 Th. frischem Waid durch Auspressen 65,40 Th. Saft erhalten wurden. Nach dem Vermischen mit Wasser und erneuertem Auspressen wurden aus der ausgepreßten Masse noch 29,65, zusammen 95,05, erhalten; die ausgepreßte Pflanzenfaser betrug 4,95. Aus dem Safte wurde durch Filtriren 1,95 grünes Satzmehl erhalten. 100 Th. frischer Waid gaben nach dem völligen

82**2** 

Anstrocknen 13,76 Theile. — Das grüne Satzmehl besteht, wie bei den frischen Pflanzen überhaupt, aus Blattgrün und Pflanzeneiweiß, aber es enthält außerdem zugleich Indigo. Alkohol zieht zuerst Blattgrün aus, das hier mehr harz- als wachsartig zu sein scheint, und beim wiederholten Ausziehen wird der Alkohol blaugrün und zuletzt blau. Geschieht dieses Ausziehen mit kochendem Alkohol, so läßt er beim Erkalten eine gewisse Menge Indigo, bisweilen in feinen microscopischen Nadeln, fallen; es ist aber schwer oder unmöglich, den Indigo vollkommen von dem Pflanzeneiweiß zu trennen, welches eine graugrüne Farbe behält. — Selbst die ausgepreßte Waidmasse enthält, außer der Pflanzenfaser, noch eine geringe Menge grünes Satzmehl.

Der vom Satzmehl abfiltrirte Saft röthet das Lackmuspapier. Er enthält Pflanzeneiweils aufgelöst. Bis zu +44° erhitzt, fängt er an sich zu trüben, und wird er bei +55° vom Feuer genommen und filtrirt, so läßt er auf dem Filtrum Pflanzeneiweils zurück, grün gefärbt von Blattgrün, das sich durch Alkohol ausziehen läßt. Der abfiltrirte Saft enthält noch viel Pflanzeneiweiß, das sich durch Erhitzen bis zu +90° abscheiden lässt und dann rosenroth ist. Es enthält einen rothen harzartigen, durch Alkohol ausziehbaren Farbstoff, der, bei den von Chevreul damit angestellten Versuchen, sich so sehr ähnlich dem Indigroth verhielt, daß man ihn, ohne einen großen Fehler zu begehen, als solches betrachten kann. Nach dem Ausziehen vom Indigroth löst kochender Alkohol auch etwas Indigblau auf.

Der gekochte und filtrirte Saft setzt, bis zum dünnen Extrakt abgedampft, während des Abdampfens kleine Krystalle von citronensaurem und schwefelsaurem Kalk ab, und giebt darauf, mit Alkohol vermischt, noch mehr von diesen Salzen, zugleich mit phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, Salpeter und einer stickstoffhaltigen Materie, die freie Säure enthält, --- Das mit Alkohol vermischte Extrakt bildet eine braune Auflösung, giebt bei der Destillation einen riechenden Alkohol, der essigsaures Ammoniak und Essigsäure enthält, und aus der in der Retorte zurückbleibenden braunen Flüssigkeit wird durch Vermischung mit Wasser eine kastanienbraune Substanz niedergeschlagen, die so sehr einer Verbindung von Indigbraun mit freier Säure gleicht, daß ich zie für Indigbraun halte; in der Flüssigkeit bleibt, außer einer kleinen Menge von derselben Substanz, ein zuckerartiger Extraktivstoff, nebst viel Salpeter, Chlorkalium, essigsaurem Kali und essigsaurem Ammoniak, aufgelöst. — Außerdem fand Chevreul im Waid zwei krystallisirende Stoffe, deren Eigenschaften er künftig zu beschreiben sich vorbehalten hat.

Obgleich der Indigo bei den oben erwähnten Versuchen mit dem Satzmehl und dem Pflanzeneiweiß gefällt erhalten wurde, so ist dieß doch nur eine Folge vom Einfluß der Luft; denn als zerstolsener Waid mit luftfreiem Wasser macerirt wurde, so bekam Chevreul eine gelbe Auflösung, die durch Vermischen mit Kalkwasser rothgelb wurde, sich an der Luft bläute und Indigo absetzte. Ein Ueberschuß von Kalkhydrat schlug daraus grünliche, in der Luft blau werdende Flocken nieder.

Wird trockner Waid mit kochendem Wasser in einem Destillationsgefäße behandelt, so geht ein riechendes, schwefelhaltiges Destillat über, welches, obgleich es die Bleisalze nicht schwärzt, durch Behandlung mit Chlor die Eigenschaft bekommt, die Barytsalze zu fällen. Das Decoct enthält die Salze, den Zucker, den Extraktivstoff und eine Portion Pflanzenleim oder Indigbraun. Beim Abdampfen giebt es 34 Proc. vom Gewicht des Waids. Aus dem ausgekochten Waid löst Alkohol im Kochen Blattgrün und Indigo auf. Beim Erkalten schlägt sich ein wachsartiges Blattgrün nieder, und wird die filtrirte Alkohol-Auflösung bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, so setzen sich blaue Flocken ab. Werden die letzten Abkochungen für sich destillirt, so enthalten sie reineren Indigo, und setzen anfangs Indigo in purpurfarbenen Schuppen ab. Wird die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit von Neuem destillirt, bis ein großer Theil vom Alkohol übergegangen ist, so setzen sich weiße Flocken ab, und beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich weiße Krystallkörner. Diese Flokken und Krystalle werden an der Luft blau und sind reducirter Indigo, oder enthalten denselben. (Vergl. p. 701.) Alkohol zicht 11 Proc. aus dem getrockneten Waid aus.

Bei der Analyse von Indigofera Anil, der gewöhnlichen Indigoflanze, erhielt Chevreul ganz gleiche Resultate, aber 30 Mal mehr Indigo, und viel wenigere in Alkohol lösliche Bestandtheile im Extrakt des eingekochten Saftes. Der frisch ausgepreßte Saft ist nicht sauer, wird es aber sehr bald. Das grüne Satzmehl vom Anil enthielt außerdem, neben Pflanzeneiweiß und Blattgrün, auch Indigroth.

Lichen Islandicus. Siehe Cetraria Islandica.

Lichen parietinus. Siehe Parmelia parietina.

Melissa officinalis. Die Citronenmelisse enthält, nach Dehne,  $\frac{1}{1580}$  ihres Gewichts von einem flüchtigen Oel, welches einen sehr angenehmen Citronengeruch hat. Es wird mit der Zeit gelb und zuletzt rothgelb. Jeder Tropfen Salpetersäure, so wie er in dieses Oel kommt, bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, und zuletzt wird Alles in ein dunkelbraunes Harz verwandelt, welches nach dem Auswaschen der Säure zurückbleibt. Die Infusion vom Melissenkraut enthält eisengrünenden Gerbstoff, ein bitteres Extrakt und Gummi aufgelöst. Alkohol zieht aus dem Kraute, außer Gerbstoff und Extrakt, auch einen Antheil Harz aus.

Parmelia parietina. Diese gelbe Flechtenart, die so oft Mauern und Zäune bekleidet, ist von Sander gegen Wechselfieber empfohlen und von Schrader analysirt worden, welcher darin fand: krystallinisches Stearin, harzartiges Blattgrün und gelben Farbstoff (pag. 674.) 5,0, nicht krystallisirenden Zucker mit bitterem Extraktivstoff und einigen Salzen 8,4, ein schwarzbraunes Gummi 9,5, eine eigene elastische, zähe, leimartige Substanz 7,5, Moosskelett 62,4, Wasser (und Verlust) 7,2. Nach Gumprecht giebt diese Flechte bei der Destillation mit Wasser ein grünes flüchtiges Oel, von butterartiger Consistenz,

# 826 Grüne Erbsenstengel. Rhus radicans.

leichter als Wasser, von unangenehmem, schimmelartigem Geruch und Geschmack, der hintennach scharf ist; aber von 20 Pfund Flechte wurden nur 5 Gran Oel erhalten.

Pisum sativum. Die grünen, in voller Blüthe stehenden Erbsenstengel sind von Einhof analysirt worden. Er fand, daß sie beim Trocknen 78,13 Procent verloren. Als die Erbsenstengel zerstoßsen und ausgepreßt, und die ausgepreßte Masse von Neuem mit Wasser angerührt und ausgepresst wurde, blieb 10,42 Proc. blassgrüne Pflanzenfaser zurück. Der ausgepreßte Saft war grün und setzte ein grünes Pulver ab, ohne klar zu werden. Dieses Pulver war Stärke, die ein wenig grünes Satzmehl mitgerissen hatte; in Wasser löste sie sich vollständig als Kleister auf, und wurde von Aether oder Alkohol nicht verändert. Sie betrug 1,38. Der abgegossene grüne Saft ließ, nach dem Filtriren durch Papier, auf dem Filtrum 1,82 grünes Satzmehl aus Pflanzeneiweiß und Blattgrün zurück, ganz gleich dem von grünen Gerstenstengeln. Der filtrirte Saft war braungelb und klar. Beim Aufkochen gerann er und setzte Pflanzeneiweiß ab, wovon sich beim Abdampfen noch etwas mehr abschied. Der filtrirte und abgedampfte Saft gab ein Extrakt, aus dem Alkohol einen nicht krystallisirenden Zucker, nebst einer Portion Extraktivstoff und etwas freier Galläpfelsäure auszog, welche letztere bewirkte, dass die Auflösung das Lackmuspapier röthete, mit Eisenoxydsalzen Dinteschwarz hervorbrachte, die aber die Leimauflösung nicht fällte. Diese betrugen zusammen 4,59. Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extrakts wurde von Wasser nicht vollständig aufgelöst. Dasselbe zog 0,6 von einem Extraktivstoff aus, der ganz dem entsprechenden in den grünen Gerstenstengeln gleich war. Der in Wasser unauflösliche Theil war ein braungefärbtes Gemische von Extraktabsatz, Pflanzeneiweiß und phosphorsaurem Kalk. Das Pflanzeneiweiß daraus betrug, mit dem durch Kochen des Saftes erhaltenen, 0,91 Proc. vom Gewicht der Stengel, und der phosphorsaure Kalk 0,01 (Verlust 2,10).

Rhus radicans (Toxicodendron) enthält einen im höch-

höchsten Grad scharfen und giftigen Stoff, weshalb die Versuche mit der frischen Pflanze mit großer Vorsicht angestellt werden müssen. Die zerstofsenen Blätter geben, nach Achard, beim Auspressen 47 Procent grünen Saft, der grünes Satzmehl absetzt, welches, wie der Saft, nach Kohl riecht. Er röthet nicht das Lackmuspapier und giebt mit salpetersaurem Silber einen weißen Niederschlag, der selbst im Dunkeln bald schwarz wird. Aus dem ausgepressten Rückstand erhielt Achard 2,17 Procent vom Gewicht der Blätter Harz, und 3,24 Proc. gummiartiges Extrakt. Sowohl Rhus radicans als R. Vernix haben die Eigenschaft, sich zu schwärzen, wenn die Epidermis von den Zweigen abgerieben oder die Blätter zerquetscht und von der Luft getroffen werden. Bestreicht man die grünen Zweige mit Salpetersäure oder Chlorwasser, so werden sie, nach van Mons, sogleich schwarz. Diese Eigenschaft rührt von einem noch wenig untersuchten Farbstoff, welcher, gleich dem Indigo, in dem Safte der Pflanze aufgelöst enthalten ist, sich aber sogleich schwärzt und unauflöslich wird, so wie er mit der Luft oder einer anderen oxydirenden Substanz in Berührung kommt. Der ausgepresste Saft von diesen frischen Rhusarten überzieht sich auf der Oberfläche mit einer dünnen, schwarzen Haut, die sich nach dem Wegnehmen von Neuem bildet. Tränkt man Baumwolle oder Leinen mit diesem Safte und setzt das Zeug dann der Luft aus, so färbt es sich schwarz, und zwar mit einer reinen und sehr unvergänglichen oder ächten, schwarzen Farbe, die weder durch Chlor gebleicht, noch von kaustischen Alkalien angegriffen wird. Von oxydirenden Substanzen, wie z. B. Salpetersäure und Chlorwasser, wird der schwarze Farbstoff ausgefällt und befestigt sich dann nicht mehr auf das Zeug, gerade so, wie es beim Indigo der Fall ist. Aus der getrockneten Pflanze läßt er sich nicht mehr ausziehen. Durch ein lange fortgesetztes Kochen bekommt man wohl ein Decoct, welches von dem schwarzwerdenden Stoff enthält, allein seine Menge ist nur sehr gering. Dieser Gegenstand verdient III. 53

eine nähere Untersuchung, vorzüglich hinsichtlich der Vergleichung mit dem Indigo.

Ruta graveolens. Nach Mähl's Analyse enthält die Raute:  $\frac{1}{400}$  ihres Gewichts flüchtiges Oel, Blattgrün, Pflanzeneiweiß, eine stickstoffhaltige, durch Galläpfelinfusion fällbare Materie, Extraktivstoff, ein schwarzgraues Gummi, Stärke oder Inulin, freie Aepfelsäure und Pflanzenfaser. Das flüchtige Oel, welches den Geruch und Geschmack der Raute besitzt, ist grüngalb oder braungelb, erstarrt in der Kälte und schiefst dabei in regelmäßigen Krystallen an. Es scheint im Wasser sehr leicht auflöslich zu sein.

Saccharum officinarum. Der ausgepreßte Saft des Zuckerrohrs verhält sich, nach Proust, in sofern wie die Säfte grüner Pflanzen im Allgemeinen, daß er in der Ruhe Satzmehl aus Blattgrün und Pflanzeneiweiß absetzt, und daß er beim Kochen gerinnt und Pflanzeneiweiß absetzt. Zur Syrupsconsisteuz abgedampft, zieht Alkohol Syrup und Zucker, Extraktivstoff und etwas freie Aepfelsäure aus, und hinterläßt Gummi und schwefelsauren Kalk unaufgelöst. Außerdem enthält er in geringer Menge ein flüchtiges Oel, welches dem daraus bereiteten Rum den characteristischen Geruch ertheilt. Das Zuckerrohr liefert sein halbes Gewicht Saft und ungefähr 12 bis 13 Procent Rohzucker.

### Blätter.

A conitum Napellus, Cammarum, neomontanum, tauricum. Die Blätter vom Sturm- oder Eisenhut sind von Bucholz untersucht worden. In den frischen Blättern fand er 83,75 Proc. Wasser. Nach dem Auspressen und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser blieben 15 Proc. Pflanzenfaser zurück. Beim Erhitzen setzte der Saft grünes Satzmehl, in coagulirtes Pflanzeneiweißs eingemengt, ab, woraus Alkohol ein grünes, weiches Harz auszog, das nach langem Aussetzen an die Sonne nicht erhärtete, und aus dessen gesättigter Auflösung in kochendem Alkohol sich etwas Wachs niederschlug; sein Gewicht

betrug 5,0. Nach der Behandlung mit Alkohol blieben 2,22 Pflanzeneiweiß zurück. Aus dem eingekochten Safte zog Alkohol ein braunes Extrakt von einem bittern, säuerlichen. salzartigen und scharfen Geschmack aus, welches in der Luft zerfloß und, außer Extraktivstoff, freie Essigsäure und Aepfelsäure, essigsaures Kali, Chlorkalium und Chlorcalcium enthielt, die zusammen 2,81 betrugen. Aus dem in Alkohol unlöslichen Theil nahm Wasser 3,75 Gummi auf, und liefs 1,0 äpfelsauren und citronensauren Kalk, letzteren in der geringeren Menge, ungelöst zurück. Der Sturmhut ist bekanntlich eine sehr giftige Pflanze, allein man weiß nicht, von was die giftigen Eigenschaften abhängen. Während der Arbeiten bei dieser Analyse wurde Bucholz von Kopfweh, Schwindel und Schmerzen im Rückgrate befallen; man könnte daraus schlie-Isen, der giftige Stoff sei flüchtig. Brandes und Peschier glauben im Eisenhute ein vegetabilisches Alkali gefunden zu haben, welche Angabe sich aber nicht zu bestätigen scheint.

Arbutus Uva ursi. Die Blätter der Bärentraube gehören zu den an Gerbstoff reicheren Pflanzensubstanzen, und sind ein Schatz in unseren Nadelholzwäldern, der viel zu wenig benutzt wird. Sie können beim Gerben und Färben mehrere sehr kostbare gerbstoffhaltige Pflanzen ersetzen, und würden, wenn ihre technische Anwendung allgemeiner bekannt wäre, eine bedeutende Ausfuhrwaare von Schweden werden. Der darin enthaltene Gerbstoff gehört zu denen, welche die Eisensalze schwarz färben. Seine Menge ist nicht durch Versuche ausgemittelt. Die Bärentraube enthält außerdem, nach Arosenius: Blattgrün, ein weiches, in Aether lösliches Harz, ein braunes, hartes Harz, Extraktivstoff, Zucker, Gummi, und die mit Wasser und Alkohol ausgezogene Pflanzenfaser wird von Alkali braun, welches daraus Gallertsäure und Absatzmaterie auszieht. Die Bärentraube wird bisweilen mit dem Preiselbeerenstrauch (Vaccinium Vitis idaea) verwechselt.

Atropa Belladonna. Die Blätter der Belladonna

53 \*

sind von Vauquelin, und später von Brandes analysirt worden. Der letztere fand darin: Wachs 0,7, harziges Blattgrün 5,84, eine in Alkohol lösliche, stickstoffhaltige Substanz, die er Pseudotoxin nennt, gemengt mit einigen Salzen, 16,05, stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Materie (Phyteumacolla von Brandes) 6,90, Gummi 8,33, Stärke 1,25, Pflanzeneiweiß, aus der Infusion coagulirt (4,7) und aus dem nach dem Kochen mit Wasser unlöslichen Theile durch kaustisches Kali ausgezogen (6,00), zusammen 10,7; unlösliche Pflanzenfaser 13,70, Salze, bestehend aus schwefelsauren, salpetersauren, phosphorsauren, essigsauren, oxalsauren und Chlorüren, mit Kalí, Ammoniak, Kalk und Talkerde, zusammen 7,47, Wasser 25,8, (Verlust 2,05). In der Asche fand er Kupferoxyd. -Die Belladonna enthält einen Stoff, der sie giftig macht, und dessen characteristische Wirkung darin besteht, daß er die Pupille erweitert. Ich habe schon (pag. 597.) der Versuche von Runge, diesen Stoff abzuscheiden, erwähnt; er ist in Wasser löslich und kann durch Fällung der Belladonna-Infusion mit Bleizucker von fremden Materien befreit werden, wobei er, nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, in der Flüssigkeit zurückbleibt, und durch Abdampfen im Extrakt erhalten werden kann. Brandes will in der Belladonna eine andere Salzbasis gefunden haben, die man erhalten soll, wenn das mit etwas Schwefelsäure versetzte Decoct der Belladonna filtrirt, mit etwas Kali übersättigt, filtrirt, der Niederschlag in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisiren gelassen wird. Es kann auch durch Behandlung des Decocts mit reiner Talkerde und Behandlung des Niederschlags mit Alkohol erhalten werden. Brandes nennt dasselbe Atropin. Es soll in langen, glänzenden, durchsichtigen, farblosen Nadeln anschießen. In kochendem Wasser ist es schwerlöslich, in kaltem unlöslich, und auch in kochendheißem Alkohol schwerlöslich. Mit den Säuren giebt es eigene Salze, die leicht krystallisiren, viel Krystallwasser enthalten, und es hat eine so große Sättigungscapacität, dals 100 Th. Schwefelsäure 107,5 Th. Atro-

pin sättigen. Das salzsaure Salz soll in wasserklaren Würfeln anschießen und 35,41 Proc. Krystallwasser enthalten, Das schwefelsaure Salz enthält i seines Gewichts Wasser. Aus den Auflösungen seiner Salze verflüchtigt sich beim Abdampfen so viel vom Aufgelösten, dals der Dampf für mehrere Stunden die Pupille erweitert. Diese Salzbasis ist noch von Niemand weiter dargestellt worden, und muß als noch problematisch angesehen werden. Brandes nimmt unter den Salzen in der Belladonna auch äpfelsaures Atropin an. - Vauquelin glaubte, daß die giftigen Wirkungen der Belladonna von der in Alkohol löslichen, stickstoffhaltigen Substanz herrührten. Man erhält dieselbe durch Behandlung des Wasser-Extrakts mit Alkohol und Abdampfung zur Trockne. Sie ist dann, wegen eingemengten essigsauren Kali's, zerfliefslich, enthält, nach Brandes, Atropinsalz, und daher ihre Giftig-Rein erhält man diese Substanz, wenn man das keit. Atropin durch Alkali ausfällt, abfiltrirt, die Auflösung genau mit Essigsäure sättigt, mit Bleizucker Aepfelsäure und Extraktivstoff ausfällt, filtrirt und dann mit Bleiessig fällt, worauf man den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie wird durch Abdampfung der filtrirten Flüssigkeit erhalten, ist braun, extraktartig, bitter, giebt bei der Destillation Ammoniak, wird weder von Aether noch wasserfreiem Alkohol aufgelöst, wohl aber von Spiritus von 0,83 und darunter. Ihre Auflösung in Wasser färbt die Eisenoxydsalze grün und wird sowohl von Bleiessig als Galläpfelinfusion vollständig gefällt.

Cassia Senna. Die Sennesblätter sind von Lassaigne und Feneulle analysirt worden. Sie enthalten eine geringe Menge eines flüchtigen Oels, das man durch Destillation mit Wasser erhält, und welches den widerlichen Geruch der Senna-Infusion hat. Aus einer mit kaltem Wasser gemachten Infusion der Sennesblätter gerinnt beim Kochen Pflanzeneiweiß. Wird ein Decoct von Sennesblättern mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so lösen sich Aepfelsäure und äpfelsaurer Kalk im Wasser auf und lassen sich durch Alkohol abscheiden. Aus dem dabei gebildeten Schwefelblei zieht Alkohol im Kochen einen eigenen Farbstoff aus, der nach Abdampfung des Alkohols mit braungelber Farbe zurückbleibt. Er ist mit gelber Farbe in Wasser löslich und wird vom Bleizucker und vom Bleiessig gefällt. Dieser Farbstoff giebt bei der Destillation Ammoniak, wird von Salpetersäure schön roth und ertheilt, mit kohlensaurem Natron vermischt, der mit Alaun gebeizten Seide eine schöne gelbe Farbe, und Leinen und Baumwolle eine Ockerfarbe. - Das mit Bleizucker gefällte Decoct hinterläßt, nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung zum Extrakt, bei Behandlung des letzteren mit Alkohol eine gummiartige, braune Substauz ungelöst. Die Auflösung in Alkohol enthält, aufser einem eigenen Extraktivstoff, essigsaures Kali, dessen Kaligehalt durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird; die filtrirte Flüssigkeit wird, um die überschüssige Schwefelsäure wegzunehmen, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, das aufgelöste Blei wird durch Schwefelwasserstoff weggeschafft, und die Flüssigkeit darauf zum Extrakt abgedampft. Das Zurückbleibende ist der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter, das Sennabitter, von den genannten Chemikern Cathartine genannt. Es hat eine dunkel rothgelbe Farbe, ist nicht krystallisirbar, hat einen eigenen Geruch, schmeckt bitter und ekelhaft, wird in der Luft feucht, ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, aber unlöslich in Aether. Bei der Destillation giebt es kein Ammoniak. Von Chlor wird es gebleicht und zerstört, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, von schwefelsaurer Thonerde wird es braun. von Brechweinstein und von Bleizucker wird es nicht gefällt, dagegen aber von Bleiessig, der einen hellgelben Niederschlag bewirkt. Mit derselben Farbe wird es auch von Galläpfelinfusion gefällt. Es enthält keine vegetabilische Salzbase, und verbindet sich nicht mit Säuren. ---Im Uebrigen enthalten die Sennesblätter Blattgrün und ein eigenes fettes Oel, ausziehbar durch wasserfreien Alkohol oder Aether, weinsauren Kalk und einige mineralsaure Salze. Die *Folliculi sennae* enthalten, nach Feneulle dieselben Bestandtheile, wie die Blätter, aber mehr Pflanzenfaser.

Centaurea benedicta. Das Cardebenedictkraut ist von Morin analysirt worden. Aus den trocknen Blättern zieht Alkohol ein mit fettem Oel gemengtes grünes Harz, braunes Harz, einen eigenen bitteren Stoff, auf dem die Wirksamkeit der Pflanze beruht, Extraktivstoff, Zucker und Salpeter. Mit Aether behandelt, liefert das Alkohol-Extrakt grünes Harz, fettes Oel und bitteren Stoff. Wird das vom Aether nicht Aufgelöste mit Wasser behandelt, so läßt es braunes Harz zurück. Aus der Auflösung in Wasser fällt Bleizucker äpfelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, welche Säuren sich in der Auflösung in freiem Zustande befinden. Hierauf fällt Bleiessig Extraktivstoff und Extraktabsatz. Wird die mit den Bleisalzen gefällte Auflösung durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreit und abgedampft, so erstarrt sie zuletzt zu einer krystallisirten Masse; Alkohol von 0,81 läßt die Krystalle, welche Salpeter sind, ungelöst; in der Auflösung sind Zucker und der bittere Stoff enthalten. Man dampft dieselbe zur Syrupsconsistenz ab und behandelt die Masse mit einem Gemische von Alkohol und Aether. Nach mehrmaligem Schütteln scheidet sich die Flüssigkeit in zwei; die obere ist die Auflösung des bitteren Stoffs in Aether, und die untere eine Auflösung des syrupartigen Zuckers in Alkohol, der sich jedoch auf diese Weise nicht vollständig von dem bitteren Stoff trennen läßt. --- Den bitteren Stoff des Cardebenedictkrauts erhält man durch Abdestilliren des Aethers, so wie auch aus dem Rückstand der ersten Aetherauflösung durch Auskdchen des Harzes und Oeles mit Wasser. In seinem festen Zustande bildet er eine gelbbraune Masse, die an dünnen Kanten oder in-Auflösung citronengelb ist. Er hat einen bitteren, anhaltenden Geschmack; giebt bei der Destillation kein Am-In Wasser ist er schwerlöslich; eine kochendmoniak. heißs gesättigte Auflösung trübt sich beim Erkalten. Am

besten wird er von Aether und Alkohol aufgelöst. Fette Oele lösen ihn nicht auf. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von neutralem salpetersauren Silber, von Quecksilberchlorid oder Bleizucker gefällt; in reinem Zustand aber von Bleiessig, der jedoch nicht bedeutend darauf wirkt, so lange noch Zucker da ist. Alkalien scheinen keine andere Wirkung darauf zu haben, als daß sie ihn etwas dunkler färben. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure. Das vom Aether aufgelöste grüne Fett, aus dem Wasser den bitteren Stoff ausgezogen hat, erhält sich beständig weicher, als Butter. Es ist ein Gemenge von Blattgrün mit fettem Oel, Zum Beweis der Gegenwart des letzteren, schied Morin aus der saponificirten Masse Margarinsäure ab. Das in Aether unlösliche braune Harz hat alle Charactere von Harz, mit dem Unterschiede, dals es beim Aufkochen erweicht, ohne völlig zu schmelzen. Aus dem mit Alkohol extrahirten Kraut zieht Wasser Gummi, etwas Pflanzeneiweils und einige Salze aus, und es bleibt ein Faserstoff zurück, der beim Kochen mit kaustischem Kali in einem silbernen Gefäße das Silber schwärzt. Diese Schwefelentwickelung rührt wahrscheinlich von coagulirtem Pflanzeneiweiß her, das vom Kali aufgelöst und zersetzt wird,

Datura Stramonium. Die frischen Blätter des Stechapfels enthalten, nach der Analyse von Promnitz: grünes Satzmehl 0,64, Pflanzeneiweils 0,15, Harz 0,12, in Alkohol und Wasser löslichen Extraktivstoff 0,60, Gummi 0,58, schwerlösliche Erdsalze 0,23, Pflanzenfaser 5,15, Wasser 91,25, (Verlust 1,28).

Digitalis purpurea. Die Blätter vom rothen Fingerhut sind von Rein und Haase untersucht worden. Sie fanden darin: ein weiches, klebriges, grünes Harz, auflöslich in Aether, Alkohol und flüchtigen Oelen, und sich einem Gemenge von Harz und fettem Oele ähnlich verhaltend, 5,5; Extraktivstoff 15,0, Gummi mit einem pflanzensauren Kalisalz 15,0, saures oxalsaures Kali 2,0, Faserstoff 52,0, Wasser 5,5, (Verlust 5,0). Nach Haase beruht die Wirksamkeit der Digitalis auf dem weichen Harz, da sich die wirksamen Theile der Pflanze vorzüglich in der Tinctur davon finden. Hiermit stimmt auch die hier in Stockholm gemachte Erfahrung überein, daß das Satzmehl aus dem ausgeprelsten Safte von frischer Digitalis, worin eine große Portion des Harzes enthalten ist, in einem bedeutenden Grade die Wirksamkeit der Pflanze besitzt.

Hyoscyamus niger. Das Bilsenkraut enthält einen giftigen Stoff, der völlig dem in der Belladonna analog ist, und die Eigenschaft hat, in Auflösung in das Auge getropft, die Pupille zu erweitern. Das Wasser-Extrakt enthält, nach Lindbergson, einen narcotischen, extraktartigen Stoff, einen in Alkohol unlöslichen, nicht narcotischen Extraktivstoff, nebst essigsaurem, äpfelsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali, Kalk- und Talkerde. Das narcotische Extrakt wird durch Fällung des Bilsenkrautsaftes mit Bleizucker, Abscheidung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen zum Extrakt erhalten. Alkohol zieht das narcotische Extrakt aus, und läfst es beim Abdampfen als einen gelbbraunen Syrup zurück.

Lycopodium complanatum. Diese Bärlappart enthält, nach der Analyse von John: harziges Blattgrün 5,0, Extraktivstoff, mit viel essigsaurer Thonerde und anderen Salzen, 25, Salze von Kali und Kalk, Talkerde, Mangan, Eisen und Kupfer mit einer Pflanzensäure, ungefähr 6, unlösliche Pflanzenfaser und Mark 64. Auf diesem ungewöhnlichen Gehalt von einem auflöslichen Thonerdesalz beruht die Anwendung einer Infusion diesesBärlapps als Beitzmittel.

Menyanthes trifoliata. Der Bitterklee ist von Trommsdorff analysirt worden. Er fand, daß 100 Th. frischer Blätter, nach Auspressung des Saftes, 15,6 Th. Pflanzenfaser gaben. Der ausgepreßte Saft ist grün und gerinnt beim Kochen, wobei er 0,49 Satzmehl absetzt. Aus diesem ziehen Alkohol und Aether 0,12 eines schmierigen grünen Harzes aus, und es bleiben 0,37 Pflanzeneiweißs zurück. Nach dem Abdampfen giebt der filtrirte

Saft 3,92 honigdickes Extrakt. Wird dieses Extrakt zu einem dünnen Syrup in Wasser aufgelöst und Alkohol in kleinen Antheilen zugemischt, so schlägt sich ein Gemenge von einem braunen Gummi und Inulin nieder. Durch Auflösung in Wasser läßt sich das Gummi abscheiden, und durch wiederholtes Niederschlagen mit Alkohol läßt es sich vollständiger von den in letzterem löslichen Stoffen befreien. Das Gewicht des Inulins beträgt nicht ganz 4 Proc. vom Gewicht der frischen Blätter. Beim Abdampfen der Alkohol-Auflösung bleiben 1,2 Proc. eines braunen Extrakts zurück. Dasselbe enthält ein bitteres Extrakt, eine eigene stickstoffhaltige Materie, essigsaures Kali und freie Aepfelsäure. Durch Digestion mit wasserfreiem Alkohol zieht man das essigsaure Kali ans. Wird das Extrakt in Wasser aufgelöst und mit Bleizucker vermischt, so fällt dieser Aepfelsäure, aber auch einen nicht unbedeutenden Theil des bitteren Extraktes. - Vermischt man, nach Ausziehung des essigsauren Kali's, eine Auflösung des Extrakts in Wasser mit Galläpfelinfusion, so schlägt diese einen großen Theil des Aufgelösten nieder. Der Niederschlag ist gefälltem Leim ganz ähnlich, backt zu einer braunen, zusammenklebenden, elastischen Masse zusammen, die beim Trocknen hart und spröde wird, und weder von kochendem Wasser noch Alkohol aufgelöst wird. Durch Ausfällung dieser Substanz verliert die Auflösung nicht an Bitterkeit, so daß die ausgefällte Substanz etwas Anderes sein muß, als das bittere Extrakt, das von Galläpfelinfusion nicht gefällt wird. Sie scheint übrigens darin dem Extraktivstoff ähnlich zu sein, daß sie beim Abdampfen unlöslichen Absatz bildet und durch Bleizucker fällbar ist. Es glückte Trommsdorff nicht, diese beiden Stoffe zu isoliren, so daß sie für sich hätten untersucht werden können. - Die hier angegebenen Quantitäten der gefundenen Bestandtheile sind in so fern unter dem wirklichen Verhältniß, als Trommsdorff fand, daß sich aus der ausgepreßten Masse noch viel von diesen Stoffen durch Behandlung mit Wasser und Alkohol ausziehen ließ.

Nicotiana Tabacum. Die Tabacksblätter enthalten, nach der Analyse von Vauquelin: ein braunes, scharfes Oel, eine röthliche, stickstoffhaltige, in Alkohol und Wasser lösliche Substanz, die von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird; grünes Satzmehl, Pflanzeneiweiß, Aepfelsäure, Essigsäure, Salmiak, Salpeter, Chlorkalium, äpfelsauren, oxalsauren und phosphorsauren Kalk, und in der Asche Kieselerde und Thonerde. Was die flüchtigen Bestandtheile der Tabacksblätter betrifft, so verweise ich auf das Nicotian pag. 507.

Quercus infectoria. Die Galläpfel sind Auswüchse, die sich auf den Blättern dieser Eichenart durch den Stich eines Insects, Cynips Quercus folii, bilden, welches sein Ei darauf legt, um das nachber der Gallapfel auswächst. — Die Galläpfel sind von Humphry Davy analysirt worden; sie enthalten nach ibm: Gerbstoff, ausgefällt durch eine eingelegte thierische Haut, 26,0, Schleim und Extraktabsatz 2,4, Galläpfelsäure mit etwas Extraktivstoff 6,2, Kalksalz und einige andere Salze 2,4, unlösliche Pflanzenfaser 63,0. — Hagen erhielt bei der Destillation der Galläpfel mit Wasser 0,5 Procent eines festen flüchtigen Oels, und Braconnot glaubt, durch die in einer Galläpfelinfusion eingetretenen Zeichen von Gährung, auf einen Zuckergehalt darin schließen zu können. Im Uebrigen verweise ich auf pag. 570.

Salvia officinalis. Nach der Analyse von Ilisch geben 100 Th. frischer Salbeiblätter beim Auspressen einen grünen Saft, der beim Aufkochen gewöhnliches Satzmehl absetzt. Zum Extrakt abgedampft, zieht Alkohol aus diesem Extraktivstoff aus, gemengt mit einer ähnlichen stickstoffhaltigen Materie, wie die im Bitterklee, und läfst Gummi ungelöst, aus dem sich Extraktabsatz abscheidet. Aus der ausgepreßten Masse läßt sich durch Wasser und Alkohol noch mehr von denselben Bestandtheilen ausziehen. Die relativen Mengen waren folgende: Extraktivstoff, mit stickstoffhaltiger Materie und Salpeter, 2,12, Gummi, mit etwas Extraktabsatz, 1,51, grünes Harz 2,9, Pflanzeneiweiß 0,43, Pflanzenfaser 15,87, Wasser 75, (Verlust 2,17). Die frischen Blätter enthalten außerdem 0,16 Proc. ihres Gewichts flüchtiges Oel, mit dem eigenen Salbeigeruch, von hellgelber Farbe und 0,864 spec. Gewicht; es ist in Alkohol leicht, in Aether schwer auflöslich.

Thea bohea und viridis. Der Thee ist von Frank analysirt worden. Mit Wasser destillirt, verliert er seinen Geruch, und in dem Destillat verräth sich eine geringe Spur eines flüchtigen Oels. Die Auflösung in Wasser enthält eisenschwärzenden Gerbstoff und Gummi aufgelöst. Der braune Thee enthält mehr Gerbstoff, als der grüne. Aus dem mit Wasser ausgezogenen Rückstand nimmt kaustisches Kali Pflanzeneiweiß auf. 'Von Alkohol und Aether wird aus dem Thee kein Oel und kein Harz ausgezogen. Grüner Thee enthält: Gerbstoff 34,6, Gummi 5,9, Pflanzeneiweiß 5,7, unlösliche Pflanzenfaser 51,3, (Verlust 2,5). Brauner Thee enthält: Gerbstoff 40,6, Gummi 6,3, Pflanzeneiweils 6,4, Pflanzenfaser 44,8, (Verlust 2). Die Asche beider Theearten enthält: Kieselerde, kohlensauren Kalk. Talkerde und Chlorkalium. - Der hier von Frank angegebene Gehalt an Gerbstoff ist zu groß; denn für solchen hat er Alles, was Alkohol aus dem mit Wasser bereiteten Extrakt des Thee's aufnahm, gehalten. Davy fand dagegen (pag. 567.) im Souchongthee 32,5 Proc. Extrakt, davon wurden aber nur 10,0 von thierischer Haut gefällt; die übrigen 22,5 bestanden also nicht aus Gerbstoff. Eben so fand er nur 8,5 Proc. Gerbstoff im grünen Thee. --- Nach der Untersuchung eines ungenannten englischen Chemikers enthält der Thee auch kleine Quantitäten von Harz, das sich durch Alkohol ausziehen läßt, und einen sehr angenehmen Theegeruch hat. Er giebt folgende Resultate von Untersuchungen über mehrere Sorten braunen und grünen Thee's an, in der Ordnung ihres Werthes im Handel, und die besseren und theueren voran, aufgestellt:

Thee.

	100 Th. Thee enthalten	Auflöslich in in Wasser Alkohol		Nieder4 schlag mit Leim	Uńlös- liche Faser
Grüner Thee	1	41	3	31	56
	2	34	9	<b>29</b>	57
	3	36	7	26	57
,	4	36	6	25	58
,	5	31	10	24	59
Brauner Thee	1	35	1	28	64
	2	34	3	28	63
	3	35	2	28	63
	4	35	1	24	64
	5	31	4	23	65

Von diesen Theesorten galt No. 5. im Handel nur halb so viel, als die erste Sorte. Der Leim-Niederschlag war mit einer Auflösung von Hausenblase gemacht und bei  $+100^{\circ}$  getrocknet. Man rechnet darin zwischen 40 und 45 Proc. seines Gewichts Gerbstoff.

Neuerlich hat Oudry angegeben, daß er im Thee eine vegetabilische Salzbase gefunden habe. 121 Th. Thee wurden mit 200 Th. kalten Wassers infundirt, worin 3 Th. Kochsalz aufgelöst waren. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, die Masse mit Alkohol von 0,81 behandelt, und das in Wasser aufgelöste Alkoholextrakt hierauf mit reiner Talkerde digerirt und filtrirt. Nach dem Abdampfen der Auflösung bis zu einer gewissen Concentration schossen darin Krystalle von Théin an. Aus der Talkerde zog Alkohol ebenfalls eine Portion desselben Stoffes aus. Nach Oudry bedarf das Théin 35 bis 40 Th. Wassers von + 10° zur Auflösung. Es schießt daraus in feinen, regelmäßigen, farblosen Prismen an. Es ist in allen Verhältnissen in Alkohol auflöslich, schießt aber daraus unregelmäßig an. Beim Erhitzen schmilzt es, und bei stärkerer Hitze zersetzt es sich und hinterläßt Kohle. Obgleich es keine alkalische Reactionen zeigt, so hält es doch Oudry für eine Salzbase, und glaubt mit Citronensäure und Schwefelsäure krystallisirende

#### Arnica montana.

Salze damit hervorgebracht zu haben. Ich glaube indessen, daß diese Angaben noch einer Bestätigung bedürfen.

#### Blüthen

Hierunter begreife ich nicht allein Blumenblätter und Befruchtungswerkzeuge, sondern auch Blumenkelche, Blumenstiele, und was man in der Pharmacie Summitates, nämlich die blüthentragenden Spitzen der Pflanzen, nennt. Wären die Analysen dieser Substanzen aus rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten angestellt, so hätte man gewiß die Bestandtheile der Blumenblätter und die der Befruchtungswerkzeuge jede für sich einzeln zu bestimmen gesucht, da sie wahrscheinlich alle eine verschiedene Mischung und die Blumenkelche und Blumenstiele im Allgemeinen die Zusammensetzung der ganzen Pflanze haben. Bis jetzt hatte man aber nur zum Endzweck, den Gehalt der medicinischen oder technischen Handelswaare zu bestimmen, ohne auf die Pflanzenphysiologie Rücksicht zu nehmen.

Die Arnicablüthen sind von Arnica montana. Weber analysirt worden. Alkohol zieht daraus ein Gemische von Harz und einem eigenen Extraktivstoff aus, die sich durch Wasser trennen lassen. Das Harz ist weich, grüngelb und hat den eigenen scharfen Geschmack der Blüthen; es beträgt 7,5 Proc. Der Extraktivstoff ist nach dem Abdampfen röthlich und durchsichtig, ohne Rückstand in Alkohol und in Wasser löslich, röthet Lackmuspapier und hat ebenfalls den brennend scharfen Geschmack der Blüthen. Er enthält freie Aepfelsäure, essigsaures Kali und essigsaures Ammoniak, weshalb er in der Luft gelinde feucht wird. Er beträgt 15 Proc. Aus den mit Alkohol ausgezogenen Blüthen löst Wasser ein braungraues Harz auf, welches noch essigsaure und äpfelsaure Salze enthält, und 17,5 Proc. beträgt. Das in Wasser und Alkohol Unlösliche beträgt 60 Proc. und ist farblos. Aufserdem enthalten diese Blüthen eine geringe Menge eines blauen flüchtigen Oels, das bei der Destillation übergeht

und nicht den scharfen Geschmack der Blüthen hat. Bei einer von Lassaigne und Feunelle angestellten Analyse fanden diese, außer den angeführten Stoffen, Pflanzeneiweiß, einen gelben Farbstoff und Galläpfelsäure.

Arthemisia santonica, judaica, u.a. Unter dem Namen Wurmsaamen (Semen Cinae) versteht man die Blumenspitzen von mehreren Arthemisia-Arten, die aus den Blüthen, Blüthenknospen und unreifen Saamen bestehen. Nach der Analyse von Trommsdorff enthält der Wurmsaamen: flüchtiges Oel 0,8, ein hartes Harz 11,0, bitteres Extrakt mit äpfelsaurem Kalk 21, Gummi und in Alkohol unlösliches Extrakt 36,0, einen durch Kali aus der Pflanzenfaser abgeschiedenen Stoff 20,0, Pflanzenfaser 12,0, (Ueberschuls 0,8). Die Analyse wurde mit stark getrocknetem Wurmsaamen, der dabei 10 Proc. Wasser verlor, angestellt. - Die Wirksamkeit dieser Pflanzentheile scheint in dem flüchtigen Oele zu liegen. Man erhält es bei der Destillation mit Wasser; es ist blaßgelb, sehr flüchtig, riecht durchdringend, campherartig, etwas nach Münze, schmeckt scharf und bitter, und ist in 1000 Th. Wassers auflöslich. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Das Harz ist dunkel grüngelb, spröde und leicht zu pulvern, schmeckt bitter, aber nicht scharf, schmilzt bei + 100°. In kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak, ist es leichtlöslich. Seine Auflösung in Alkohol ist grüngelb. In kaltem Aether ist es schwer, im warmen leicht auflöslich. Von Rosmarin- und Pfeffermünzöl wird es aufgelöst, aber gar nicht von Terpenthinöl, Steinöl oder Mandelöl.

Calendula officinalis. Die Ringelblumen enthalten, nach der Analyse von Geiger: ein gelbgrünes, weiches Harz 3,44, einen bitteren Extraktivstoff 19,13, Gummi 1,5, Stärke 1,25, Ringelblumenschleim (pag. 325.) 3,50, Pflanzeneiweiß 0,62, freie Aepfelsäure mit bitterem Extrakt 6,84, äpfelsaures Kali 5,45, äpfelsauren Kalk 1,47, Chlorkalium 0,66, Pflanzenfaser 62,5, (Ueberschuß 7,33). In den Blättern fand er dieselben Bestandtheile, aber dabei etwas Salpeter.

## 842 Gewürznelken. Safran. Lycopodium clavat. Fichte.

Caryophyllus aromaticus (Eugenia caryophyllata). Die Gewürznelken enthalten, nach der Analyse von Trommsdorff: flüchtiges Oel (pag. 490.) 18,0, Gerbstoff 13,0, Gerbstoffabsatz 4,0, ein ganz geschmackloses Harz 6.0, Gummi 13.0, Pflanzenfaser 28, Feuchtigkeit 18. Mit diesem Resultat stimmt nicht recht die allgemeine Erfahrung überein, daß eine Gewürznelkentinctur viel schärfer ist, als das flüchtige Oel. Es hält schwer, alles Oel aus den Gewürznelken abzudestilliren. Ostermeyer erhielt, durch 10 mal wiederholte Cohobation des überdestillirten Wassers, bis zu 21,5 Proc. flüchtiges Oel, und dennoch war nicht alles weggenommen. Derselbe prefste fein gestolsene und erhitzte Gewürznelken, und erhielt dabei ein Gemenge von Nelkenöl mit einem Wachs, welches, nachdem das Oel abdestillirt war, in vielen seiner Verhältnisse dem gewöhnlichen Bienenwachs gleich, aber eine schmutzig-grüne Farbe hatte, in Wasser untersank und zwischen den Fingern nicht so leicht weich wurde. Ostermeyer schreibt es diesem Wachs zu, daß das flüchtige Oel sich so schwer aus den Gewürznelken entbindet. Des Caryophyllins von Bonastre habe ich schon pag. 491. erwähnt.

,

Crocus orientalis (oder sativus). Der Safran besteht aus der Narbe des Pistills. Nach der Analyse von Bouillon Lagrange und Vogel enthält er: ein gelbes, flüchtiges Oel, gemengt mit einem farblosen Stearopten (pag. 494.) 7,5, Wachs 0,5, Polychroit 65, (besteht, nach dem, was ich pag. 671. darüber anführte, aus 38,75 gelbem Farbstoff und 16,75 des gelben, flüchtigen Oels, dessen Gehalt also 24,25 Proc. beträgt), Gummi 6,5, lösliches Pflanzeneiweiß 0,5, Pflanzenfaser 10,0, Wasser 10.

Lycopodium clavatum. Der Saamenstaub von dieser Pflanze ist von Bucholz analysirt; nach ihm enthält er: in wasserfreiem Alkohol lösliches, fettes Oel 6,0, Zucker 3,0, schleimiges Extrakt 1,5, Pellenin (pag. 383.) 89,15.

Pinus Abies.. Der Saamenstaub der Fichte enthält, nach der Analyse von John: Spur von einem flüchtigen Oel: Oel; Wachs 2,25, braungelbes, weiches Harz 4,00, Zucker mit etwas Extraktivstoff 4,5 bis 5,0, Pflanzeneiweiß 4,0 bis 5,0, gummiartige, durch Gerbstoff fällbare Materie, gemengt mit äpfelsauren Salzen von Kali, Ammoniak, Kalkerde und Talkerde, 6,0, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd 3,0, Pollenin 75,25.

Zur Vergleichung möge hier auch das Resultat von John's Analyse vom Saamenstaub unsrer gewöhnlichen Tulpen stehen; er enthält: wenig Wachs, einen blauen, extraktiven Farbstoff, nicht krystallisirenden Zucker, Eiweiß, saure äpfelsaure Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde mit Spuren von Salzen derselben Basen mit anderen Säuren, und Pollenin. Das blaue Extrakt ist sowohl in Alkohol als Wasser löslich. Es wird von Bleizucker smaragdgrün gefällt. Auch Kalkwasser fällt den Farbstoff mit grüner Farbe, und salpetersaures Quecksilberoxydul mit veilchenblauer. Säuren färben ihn roth, und salpetersaures Silber schön carmoisinroth. Nach Ausfällung des Farbstoffs durch Kalkwasser bleibt der Zucker in der Auflösung, und kann mit Alkohol vom äpfelsauren Kalk gereinigt werden. Das Pollenin war grün, wahrscheinlich von anhängendem blauen Farbstoff.

Rosa gallica. Die Blumenblätter der gefüllten Rosen sind von Cartier analysirt worden. Nach ihm zieht Wasser aus: einen durch Alkali grün, und durch Mineralsäuren höher roth werdenden, rothen Farbstoff, freie Galläpfelsäure, eisenschwärzenden Gerbstoff, Pflanzeneiweiß; abgedampft, werden diese Stoffe durch Alkohol getrennt, so dals dieser den Farbstoff, die Galläpfelsäure und den Gerbstoff aufnimmt und Gummi zurückläßt, bei dessen Auflösung in Wasser das Pflanzeneiweiß, oder vielmehr eine Verbindung von diesem mit Gerbstoff zurück-Aus den mit Wasser ausgezogenen Blumenblätbleibt. tern nimmt Alkohol ein festes, gelbes, fettes Oel nebst flüchtigem Oel auf, von dem ersteres den Geruch hat. Aether zieht aus den trocknen Blumenblättern das gelbe, fette Oel, Galläpfelsäure, Gerbstoff und Farbstoff aus. Im III. 54

Uebrigen enthalten sie phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren und pflanzensauren Kalk, und ihre Asche enthält Kieselerde und Eisenoxyd.

Sambucus nigra. Die Hollunderblüthen sind noch nicht analysirt worden. Sie enthalten ein, schon pag. 485. beschriebenes, flüchtiges Oel. Wasser zieht aus ihnen 62,5 Proc. löslicher Stoffe aus, die ein dunkel rothbraunes Extrakt, von eigenem, etwas scharfem, säuerlichem, unangenehmem und bitterem Geschmack und dem Geruche der Blüthen bilden. Die Infusion von Hollunderblüthen färbt Eisenauflösungen dunkel olivengrün und fällt essigsaures und salpetersaures Blei, salpetersaures Quecksilber und Zinnchlorür. Von Galläpfelinfusion wird sie sehr stark gefällt. Durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, giebt der Niederschlag eine Auflösung, die nach Fällung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen eine stickstoffhaltige Materie hinterläfst, die im Aeußern und im Geschmack sich ganz wie Fleischextrakt verhält.

Tilea europea. Die Lindenblüthen enthalten, nach Pfaff, einen Riechstoff, der sich mit Wasser überdestilliren, aber nicht als ein flüchtiges Oel darstellen läßt; ferner eisengrünenden Gerbstoff, gährungsfähigen Zucker, viel Gummi, Pflanzenfaser. Ein mit Lindenblüthen destillirtes und den Riechstoff enthaltendes Wasser ist in der Heilkunde angewendet worden. Brossat giebt an, daß er beim Destilliren von 100 Pfund Lindenblüthen mit Wasser, bis daß '80 Pfund übergangen waren, ein trübes Wasser erhalten habe, welches, von Neuem über andere 100 Pfd. Lindenblüthen destillirt, bis daß 40 Pfd. übergangen waren, ein unklares, höchst angenehm riechendes Wasser gab, auf dessen Oberfläche goldgelbe Oeltropfen schwammen. Beim Aufbewahren im Keller wurde dieses Wasser nach 5 Monaten, wie ein Leinsaamendecoct. schleimig, ohne seinen angenehmen Geruch zu verlieren. Innerlich genommen, zeigte es berauschende Wirkungen und stimmte zur Eröhlichkeit. Roux fand, dass Alkohol aus den Lindenblüthen Blattgrün und ein gelbes Extrakt auszog. Beim Abdampfen scheidet sich das Blattgrün ab

und läßt die gelbe Substanz zurück, die nach Verdunstung des Alkohols ein gelbbraunes, mit gelber Farbe in Wasser lösliches Extrakt bildet. Kaltes Wasser zieht nachher noch mehr von derselben Substanz nebst einer in Alkohol unlöslichen Materie aus, die aus der wässerigen Auflösung durch Alkohol in weißen Flocken gefällt wird, die sich in der Luft bräunen. Ihre Auflösung in Wasser giebt einen olivenfarbenen Niederschlag mit Kupferoxydsalzen, einen schwarzgrauen mit Salzen von Eisenoxydul, und einen gelben mit Quecksilberchlorid. Sie unterscheidet sich demnach von gewöhnlichem Gummi. Werden die mit Alkohol und Wasser extrahirten Blüthen bierauf mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so entsteht ein rothbraunes Decoct, aus dem, nach dem Filtriren und Concentriren durch Abdampfung, Alkohol in Menge einen rothen Farbstoff fällt, indem sich ersterer gelb färbt. Mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ist er dunkelroth, geruchlos, von schwach zusammenziehendem Geschmack. weder in Aether noch Alkohol auflöslich, wohl aber in Wasser, und schlägt Metallsalze nieder. Die Säuren zerstören seine Farbe; die Alkalien, besonders Ammoniak, verändern ihn wenig. Diese Substanz scheint aus einem Gummi mit einem gefärbten Gerbstoffabsatz zu bestehen. Die Lindenblüthen enthalten außerdem einige Salze von Kali und Kalk.

Tulipa Geſsneriana. Ueber ihren Saamenstaub, siehe *Pinus Abiés*.

Verbascum Thapsus. Die Blüthen der wolligen Königskerze sind von Morin analysirt worden. Nach ihm geben sie bei der Destillation mit Wasser Spuren von flüchtigem Oel. Wasser zieht aus denselben hauptsächlich einen nicht krystallisirenden Zucker und Gummi aus; wird aber diese Auflösung zum Extrakt abgedampft, und dieses dann mit Aether behandelt, so löst dieser ein gelbliches, saures, den fetten Säuren ähnliches Fett auf. Alkohol nimmt dann den Zucker, nebst Aepfelsäure und Phosphorsäure auf, die sich durch Bleizucker abscheiden lassen; der Zucker enthält zugleich eine geringe Menge bit-54 \*

teren Extrakts. Was der Alkohol ungelöst läßt, ist Gummi, das sich in Wasser auflöst, mit Hinterlassung von ein wenig, durch Extraktivstoff braungefärbtem, phosphorsaurem Kalk. Die mit Wasser ausgezogenen Blüthen geben an Alkohol ein grünes Fett und ein Harz ab, von denen Aether das erstere, mit Hinterlassung des letzteren, auflöst; das grüne Fett hat die Consistenz von Butter, schmilzt leicht, macht Fettflecken, brennt wie ein fettes Oel, ist etwas in kochendheißem Wasser auflöslich, das sich beim Erkalten trübt, und ist in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich. Eine Auflösung von Bleizucker in Alkohol fällt seine Auflösung in Alkohol mit grüngelber Farbe; beim Zumischen von Alkali wird der Niederschlag rein gelb. Chlor zerstört die Farbe von diesem Fett, und Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. -Das Harz ist rothbraun, seine Auflösungen aber rein gelb. Es macht den gelben Farbstoff der Blüthen aus. In festem Zustand sinkt es in Wasser unter, in geschmolzenem schwimmt es darauf. In der Luft wird es dunkler: anfangs zeigt es keinen Geschmack, aber beim Kauen schmeckt es scharf und färbt den Speichel gelb, so wie auch das damit gekochte Wasser, das sich beim Erkalten trübt. Alkali löst dasselbe, ohne Veränderung seiner gelben Farbe, auf, und Säuren schlagen es unverändert nieder. Essigsäure und Salpetersäure lösen dasselbe auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird. Schwefelsäure zersetzt es mit Heftigkeit, und Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure und ein gelbes Fett. Von Bleizucker wird es mit schön gelber Farbe gefällt; Zinnchlorür oder Quecksilberchlorid fällen es nicht. Von Chlor wird es gebleicht. - Aufserdem enthalten diese Blüthen sauren äpfelsauren und phosphorsauren Kalk, nebst einigen anderen Salzen von Kali und Kalk, mit Aepfelsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, und endlich Kieselerde und Eisenoxyd.

# Früchte und Saamen.

Amomum Granum paradisi. Die Paradieskörner sind von Willert untersucht. Durch Destillation geben

sie ungefähr 0,5 Proc. ihres Gewichts eines flüchtigen Oels, von hellgelber Farbe, das nach Campher und Serpentaria riecht, und einen durchdringenden und wärmenden Geschmack hat. Es ist in 9 Th. wasserfreien Alkohols und auch ziemlich leicht in Wasser löslich. Aus den Paradieskörnern zieht Alkohol eine bedeutende Menge Harz und einen Extraktivstoff aus, die durch Vermischen der Auflösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols sich von einander trennen lassen, indem sich dabei das Harz abscheidet, dessen Menge 3,4 Proc. beträgt. Es ist dunkelbraun, weich und schmierig, selbst nachdem die letzten Antheile von flüchtigem Oel abdestillirt sind, und wird nicht fest. Es ist geruchlos, dagegen aber besitzt es einen äußerst scharfen und brennenden Geschmack, der auf eine sehr beschwerliche Art mehrere Stunden lang anhält. Das im Wasser aufgelöste Extrakt beträgt, nach dem Abdampfen, 1,15 Proc.; es ist schwarzbraun, in Wasser mit Hinterlassung von Absatz auflöslich, fällt schwefelsaures Eisenoxydul schwarzgrün, Eisenchlorid dunkelbraun, Zinnchlorür braun und Bleizucker gelblich. - Der Rückstand der Saamen enthält Pflanzenschleim in so großer Menge, daß sie mit Wasser zu einer dicken Masse aufquellen, die sich nicht filtriren oder von der ungelösten Holzfaser trennen läßt. Diese beiden Substanzen betragen zusammen 83 Procent.

Amomum repens. Die Cardamomen haben mit den vorigen Saamen eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Bei der Destillation geben sie 4 Proc. eines farblosen Oels von einem durchdringenden Cardamomen-Geruch, der zugleich etwas campherartiges hat. Alkohol zieht daraus 12,5 Procent eines scharfen, brennenden Harzes und einen Extraktivstoff aus, und der zurückbleibende Theil schwillt in Wasser zu einem dicken, geschmacklosen, nicht filtrirbaren Schleim auf.

Amygdalus communis. Von den Mandeln giebt es zwei sehr bekannte Arten, nämlich die bitteren und die süßen, zwischen denen kein anderer Hauptunterschied besteht, als daß die bitteren das, schon påg. 499. beschriebene, blausäurehaltige, flüchtige Oel enthalten. Die bitteren Mandeln sind von Vogel analysirt. Er fand, daß diese Mandeln 8,5 Proc. Schaalen, und, nach dem Zerstofsen und gelindem Erhitzen, wodurch das Eiweiß coagulirte, durch Auspressen 28,0 eines fetten, nicht im Mindesten blausäurehaltigen Oels gaben, dessen ganze Menge sich jedoch auf diese Art nicht abscheiden läßt. Aus der ausgepressten Masse zog Wasser im Kochen, wobei das blausäurehaltige Oel abdestillirte, Zucker und Gummi aus, die nach dem Abdampfen durch Alkohol getrennt wurden. Der Zucker betrug 6,5 Proc., hatte einen angenehm süßen Geschmack, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und ging bei Zusatz von Hefe leicht in Gährung über; das von Alkohol nicht aufgenommene Gummi betrug 3,0. Aus der mit Wasser ausgekochten Masse löste eine schwache Lauge von kaustischem Kali Pflanzeneiwelfs auf, wobei sich fettes Oel in Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Gefällt und getrocknet, wog das Pflanzeneiweiß 30,0. Unlösliche Pflanzenfaser 5,0. Die Menge des blausäurehaltigen Oels ist sehr geringe, und seine Menge wurde nicht bestimmt, - Die sülsen Mandeln enthalten, nach der Analyse von Boullay: fettes Oel 54, nicht krystallisirenden Zucker 6, Gummi 3, Pflanzeneiweils 24, unlösliche Pflanzenfaser 24, Schaale 5, Wasser 3,5, Essigsäure (und Verlust) 0,5. . Man sieht hieraus, daß die süßen Mandeln fast doppelt so viel Oel, als die bitteren, enthalten, deren fettes Oel gleichwohl nichts von dem flüchtigen enthält.

Amygdalus persica. Siehe Prunus.

Anacardium longifolium (orientale). Die Frucht besteht aus einer bohnenförmigen Nuſs von grauer Farbe und wird mitunter gegessen. Ich führe sie hier wegen des merkwürdigen Saftes an, der in der Schaale, in eigenen Zellen, enthalten ist. Er ist braungelb, dick und zähe, aber klar, schmeckt scharf und brennend, wie ranziges Fett, und wird an der Luſt schwarz. Auf Leinen oder Baumwolle gestrichen, macht er einen unvertilgbaren schwarzen Flecken, ungefähr so wie der Saft von *Rhus radicans*, und er wird deshalb in Ostindien zum Drucken von Namen auf Leinen und Baumwolle, und bisweilen auch zum Cattundrucken gebraucht.

Anisum sativum. Der Anis ist von Brandes untersucht. Als Anis mit kochendheißem Alkohol ausgezogen und diese Auflösung erkalten gelassen oder abdestillirt wurde, setzten sich 0,125 Proc. eines mit Blattgrün vermischten, krystallinischen Fettes ab. Bei weiterer Abdampfung dieser Auflösung setzten sich 3,55 Proc. eines grünen, fetten Oels ab, dessen Geschmack und Geruch verriethen, daß es mit flüchtigem Anisöl verunreinigt war. Dieses Oel hat die Consistenz von Butter: es löst sich leicht in Alkohol, (mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes, vielleicht Extraktabsatz, den Brandes Harz nennt, gemengt mit äpfelsaurem Kalk und äpfelsaurem Kali, 0,175); von kaustischen Alkalien wird es verseift, dabei aber setzt sich eine weiße, noch nicht untersuchte, flockige Substanz ab. Die nach dem Absetzen des Oels übrig bleibende Auflösung gab ein braunes, in Wasser lösliches Extrakt. Wasserfreier Alkohol nahm daraus eine geringe Spur von Harz auf 0,15, mit sauren Salzen von Aepfelsäure und Essigsäure mit Kalkerde 0,4. Was wasserfreier Alkohol nicht auflöste, war in Wasser vollkommen auflöslich. Aus dieser concentrirten Auflösung fällte Alkohol 0,65 Proc. einer grauen, flockigen Masse, die sich beim Trocknen schwärzte und zu den in Alkohol unlöslichen, stickstoffhaltigen Materien gehörte. Beim Erhitzen gab sie Ammoniak, war in Wasser mit brauner Farbe leicht auflöslich, welche Auflösung wenig schmeckte, stark schäumte, und von salpetersaurem Silberoxyd, von Bleizucker, und sehr stark von Galläpfelinfusion gefällt wurde. Die mit Alkohol gefällte hellbraune Auflösung gab nach dem Abdampfen einen mit Extraktivstoff gemengten, nicht krystallisirenden Zucker, 1,0, der mit Hefe leicht in Gährung überging. Der mit Alkohol ausgezogene Anis wurde mit Wasser gekocht, das Decoct zum Extrakt abgedampft, dieses in einer sehr geringen Menge Wassers aufgelöst und so lange mit Alkohol vermischt, als dieser

noch etwas abschied. Hierbei wurde eine Substanz niedergeschlagen, die nach dem Trocknen dunkelbraun und hart war, einen glasigen Bruch, keinen Geruch und einen faden Geschmack hatte. Es war Gummi, verunreinigt durch eine sehr geringe Einmengung von phosphorsaurem Kalk und äpfelsaurem Kali, und betrug 6,5 Proc. Die durch Alkohol gefällte Auflösung des Wasserextrakts setzte beim langsamen Abdampfen saures äpfelsaures Kali in kleinen körnigen Krystallen ab, 1,0 Proc., und gab nach dem Eintrocknen 6,5 einer braunen, säuerlichsalzig, etwas bitter und scharf schmeckenden Masse, die in der Luft feucht wurde, in wasserfreiem Alkohol und Aether unlöslich, aber in Spiritus auflöslich war. Ihre Auflösung in Wasser wurde nicht von Quecksilberchlorid gefällt; vollständig aber von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von Bleiessig, und in braunen Flocken von salpetersaurem Silberoxyd und von Kupfervitriol. Auch stark von Gall-Diese Masse war offenbar ein Gemenge äpfelinfusion. von Extraktivstoff, von einer durch Gerbstoff fällbaren Substanz, wie z. B. stärkeartigem Gummi, und von Salzen, die nicht abgeschieden waren. Aus dem mit Wasser ausgekochten Anis zog Salzsäure phosphorsauren Kalk und ein von etwas Extraktivstoff braunes, pflanzensaures Kalksalz aus, zusammen 1,97, wovon 1,35 phosphorsaurer Kalk war. Die mit Salzsäure behandelte Masse wurde mit einer kochenden schwachen Kalilauge ausgezogen, worauf 35,9 Procent unlöslicher Pflanzenfaser zurückblieben. Aus der Auflösung in Kali fällte Essigsäure bei genauer Neutralisation 8,6 Proc. einer, nach dem Trocknen dunkelbraunen Substanz, von fadem, hintennach etwas zusammenziehendem Geschmack, die in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren unlöslich, aber in kaustischem Kali und in heißem kohlensauren mit braungelber Farbe auflöslich war. Brandes nennt dieselbe Anis-Ulmin, und hält sie für eine eigenthümliche Substanz. Da sich bei dieser ganzen Analyse kein Pflanzeneiweils fand, so muls es, vielleicht mit Extraktabsatz gemengt, in dieser Substanz enthalten sein, - Die mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit hinterließ, nach

dem Abdampfen und Behandeln mit Alkohol, 2,9 Proc. einer nach dem Trocknen rothbraunen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser leichtlöslichen Substanz, deren Auflösung von Galläpfelinfusion schwach, aber stark von Bleiessig gefällt wird. Sie ist ein bei der Analyse in seinen Eigenschaften veränderter Stoff, da er, zuerst in Wasser unauflöslich, nachher in demselben auflöslich wurde, und rührt vielleicht von Stärke her. Ihn mit Brandes Gummoin zu nennen, würde, unter einem unbestimmten Namen, unvollständig gekannte Substanzen als gekannt zusammengestellt sein, was immer unrichtig ist. Im Uebrigen enthält der Anis unorganische Salze, Kieselerde und Eisenoxyd 3,5, flüchtiges Oel 3,0, Wasser 23,0, (Ueberschuß 1,56). Ich habe die Analyse vom Anis etwas ausführlicher angeführt, da ich glaube, dass sie im Allgemeinen ein Bild von der Zusammensetzung der Saamen vieler Umbellaten, die wegen ihres Gehalts an flüchtigem Oel in der Haushaltung oder der Medicin Anwendung haben, geben kann.

Areca Catechu. Die Frucht von diesem Baume ist neuerlich als eine an Gerbstoff vorzüglich reiche Substanz in den Handel gekommen. Sie ist von Morin untersucht, der fand, daß Alkohol sehr viel Gerbstoff, nebst Galläpfelsäure, Gerbstoffabsatz, etwas essigsaures Ammoniak, und eine kleine Menge fetten Oels daraus aufnimmt. Zugleich enthält diese Auflösung einen Stoff, der nach Ausfällung mit Bleizucker aufgelöst bleibt und, nach Wegnahme des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, nach dem Abdampfen als ein trocknes Extrakt zurückbleibt. Seine Auflösung in Wasser wird vom Galläpfel-Gerbstoff stark gefällt, obgleich sie vom Gerbstoff der Frucht selbst nicht gefällt wird, der im Uebrigen zwar die Eisensalze schwärzt, und die Leimauflösung, nicht aber das weinsaure Antimonoxydkali fällt, Aether zieht aus dieser Frucht ein farbloses, aus Stearin und Elain gemengtes, fettes Oel aus. Wasser zicht, nach Einwirkung des Alkohols, ein Gummi aus, welches mit Salpetersäure Schleimsäure giebt. Im Uebrigen enthält diese Frucht etwas flüchtiges Oel, oxalsauren

## 852 Hafer. Berberitzen. Hanfsaamen.

Kalk, unorganische Salze, Pflanzenfaser, Eisenoxyd und Kieselerde.

Avena sativa. Der Hafer ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung weniger gut untersucht, als die anderen Getreidearten. Vogel fand, daß 100 Th. Hafer 66 Th. Mehl und 34 Th. Kleie geben. Das Mehl enthält: fettes, grüngelbes Oel 2,0, bitteres Extrakt und Zucker 8,25, Gummi 2,5, eine graue Substanz, mehr dem coagulirten Pflanzeneiweiß, als Pflanzenleim ähnlich, 4,30, Stärke 59, Feuchtigkeit (und Verlust) 23,95. In der Asche des Hafers fand Schrader: Kieselerde, kohlensauren Kalk, kohlensaure Talkerde, Thonerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

Berberis vulgaris. Die Säure im Safte der Berberitzenbeeren ist, nach Scheele, Aepfelsäure, fast gänzlich frei von Citronensäure.

Bromelia Ananas. Nach Adet enthält der Satt der Ananas: Zucker, Gummi, freie Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure.

Cannabis sativa. Nach der Untersuchung von Bucholz enthält der Hanfsaamen: fettes Oel 19,1 Proc.; dasselbe wurde durch Auspressen erhalten, wobei ein Theil zurückblieb, der durch Auskochung der ausgepreßten Masse mit Wasser abgeschieden wurde. Aus dieser Masse löst Wasser Pflanzeneiweiß auf und läßt Oel zurück, wodurch sich eine milchichte Flüssigkeit bildet, die beim Kochen coagulirt. Nach Abzug des eingeschlossenen, durch Aether ausziehbaren Oels, beträgt das Pflanzeneiweiß 24,7 Proc. Aus der coagulirten Flüssigkeit erhält man ein Extrakt, welches von Alkohol in 9,0 braunes Gummi und 1,6 mit Zucker gemengtes, bitteres Extrakt zerlegt wird. Aus dem mit Wasser ausgezogenen Rückstand zieht Alkohol ein braunes, hartes Harz aus, 1,6. Unlöslich bleiben zurück Pflanzenfaser, Hülsen und Schaalen 43,3, (Verlust 0,7).

Capsicum annum. Der spanische Pfeffer ist von Bucholz und Braconnot untersucht worden. Der erstere fand darin: Wachs 7,6, scharfes, weiches Harz 4,0, bitteres, schwach aromatisches Extrakt 8,6, Extrakt mit etwas Gummi 21,0, Gummi 9,2, Pflanzeneiweiß 3,2, Faser 28, Wasser 12,0, (Verlust 6,4). Braconnot stellte seine Analyse mit der vom Saamen und den Stengeln befreiten Saamenhülse, dem Pericarpium, an. Alkohol zieht daraus einen scharfen Stoff nebst Wachs, eine stickstoffhaltige Materie und etwas Chlorkalium aus. Beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich das Wachs ab, durch einen hartnäckig anhängenden Farbstoff roth gefärbt, 9,0 Proc., und aus dem dann zur Extraktdicke abgedampften Rückstand zieht Aether den scharfen Stoff des Pfeffers aus, 1,9 Proc. betragend. Wird diese Auflösung abgedampft, so bleibt eine gelbbraune oder rothbraune weiche Substanz zurück, ähnlich einem Oel oder einem weichen Harz, von anfangs schwach balsamischem Geschmack, der nachher in ein unerträgliches und plagendes Brennen übergeht, und wovon das Gefühl noch eine Zeit lang in der ganzen Mundhöhle anhält. Diesen scharfen öl- oder harzähnlichen Stoff hat man Capsicin genannt. Beim Erwärmen wird es dünnflüssig, und beim stärkeren Erhitzen raucht es; ein Gran davon, in einem gewöhnlich großen Zimmer erhitzt, ertheilt der Luft durchgängig die Eigenschaft, zum Husten und Niesen zu reizen. Lange dem Sonnenlichte und der Luft ausgesetzt, erhärtet es; von Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas auflöslich, zumal in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen des Pfeffers, und ertheilt dieser Auflösung seine brennende Schärfe. Von Alkohol, Aether, Terpenthinöl und kaustischem Kali wird es leicht mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Mit Baryterde fällt es als eine unlösliche Verbindung, von scharfem Geschmack, nieder. In Essig ist es etwas auflöslich. - Der in Aether unlösliche Theil des Alkohol-Extrakts besteht aus einer geringen Menge einer in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen Materie mit etwas Chlorkalium. Der mit Alkohol ausgezogene Pfeffer giebt an kochendes Wasser Gummi, eine gewisse Menge der eben genannten Materie und ein Kalisalz ab. Die durch Abdampfen concentrirte Flüssigkeit setzt, mit Alkohol vermischt, 6,0 Procent einer gallertartigen Substanz ab, die

in allen ihren Verhältnissen der später von Braconnot entdeckten Verbindung von Gallertsäure mit Kali gleicht. Aus der mit Alkohol gefällten, von diesem befreiten und mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schlägt Bleizucker citronensaures Bleioxyd nieder, worauf sich, nach Ausfällung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung der Flüssigkeit, aus dem Rückstande durch Alkohol essigsaures Kali ausziehen läst. Dabei bleiben 5,0 einer eigenen, der zuvor erhaltenen ähnlichen, stickstoffhaltigen Materie zurück, die braune Farbe, glasigen Bruch und mit Tischlerleim Aehnlichkeit hat. Bei der Destillation giebt sie eine saure Flüssigkeit, aus der Kali Ammoniak entwickelt; ihre Auflösung in Wasser trübt sich bald und riecht faul; von Bleiessig und von Gerbstoff wird sie vollständig, von salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Eisen und Barytwasser nur unvollständig gefällt. Nach Braconnot entsprach das vom Alkohol aufgenommene essigsaure Kali 6,0 citronensaurem Kali. Unlösliches Skelett 67,8, phosphorsaures Kali und Chlorkalium (nebst Verlust) 3,4. Als die Saamenhülse, ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol, mit Wasser gekocht, und das Wasserextrakt dann mit Wasser behandelt wurde, so blieben 9 Proc. einer braunen, gelatinösen, der halbgekochten Stärke ähnlichen Substanz zurück, die in kochendheiſsem Wasser sehr bedeutend aufquoll, von Säuren nicht aufgelöst, von Jod nicht gebläut, von Chlor nicht gebleicht, von Kali aufgelöst und von Säuren in braunen, gallertartigen Flocken gefällt wurde. Braconnot nimmt diese, in der erwähnten Analyse nicht mit aufgenommene Substanz, als einen besonderen Bestandtheil, unter dem Namen Matière féculente, an, welche den Verlust von 9 Proc. in der Analyse deckt. Sie ist offenbar nichts Anderes als, durch Extraktabsatz verunreinigte, Gallertsäure.

Cassia fistula. Das Mark von dieser Frucht, die Pulpa Cassiae, giebt, nach der mit einer amerikanischen und einer afrikanischen Varietät angestellten Analyse von Henry d. ä., ein Extrakt, das, von der ersteren Art, in 100 Th. enthielt: Zucker 69,25, Gummi 2,6, Gerbstoff 3,9, Feuchtigkeit 24,25; und von der anderen: Zucker 61,0, Gummi 6,75, Gerbstoff 13,25, Wasser 19,0. Beide enthielten außerdem Spuren eines gelben Farbstoffs und einer stickstoffhaltigen Materie, die einige Charactere vom Pflanzenleim hatte.

Citrus Aurantium und Medica. Obgleich mehrere Theile dieser Früchte in der Medicin und Haushaltung gebraucht werden, so sind sie doch noch nicht analysirt. Die Pomeranzen enthalten einen eigenen, angenehmen, bitteren Stoff, dessen Eigenschaften wohl näher gekannt zu werden verdienten, da er, sowohl hinsichtlich seiner medicinischen Wirkungen als seiner chemischen Eigenschaften, von den bitteren Stoffen im Enzian, in der Quassia, im Cardobenedict u. a. verschieden zu sein scheint. Er ist in Wasser und wasserhaltigem Alkohol löslich, fällt nicht die Eisenoxydsalze, ertheilt ihnen aber eine dunkelbraune Farbe; von Brechweinstein wird er nicht und von Zinnchlorür nur wenig gefällt; stark aber von Bleioxydsalzen und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Von Gerbstoff und von Leim wird seine Auflösung nicht gefällt. Er beträgt 16 bis 20 Procent vom Gewicht der trocknen Pomeranzenschaalen. - Der Citronensaft enthält, nach Proust, 97,51 Proc. Wasser, 1,77 Proc. Citronensäure, nebst einem bitteren Extrakt, Gummi und etwas Aepfelsäure, zusammen 0,72 Proc.

Coffea arabica. Die Kaffebohnen sind, mit mehr und weniger verschiedenen Resultaten, von Vielen untersucht worden. Die beste Analyse ist von Schrader. Er fand, daßs 8 Unzen Kaffebohnen, mit Wasser destillirt, diesem ihren Geruch' ertheilten, wobei es etwas unklar wurde, und daher eine geringe Menge eines flüchtigen Oels vermuthen ließ, zu wenig indessen, um es sicher annehmen zu können. Das in der Retorte zurückbleibende Decoct der Kaffebohnen, von diesen abfiltrirt und dieselben noch einmal mit Wasser ausgekocht, bildete eine gelbgrüne Flüssigkeit, die, nach dem Abdampfen zur Syrupsconsistenz, mit Spiritus von 0,85 vermischt wurde, so lange dieser noch etwas niederschlug. Beim Abdam-

pfen hinterließ die honiggelbe Flüssigkeit 17,58 Procent eines braungelben, durchsichtigen Extrakts, welches den characteristischen Bestandtheil des Kaffe's (Gmelin's Kaffebitter) ausmacht. Es ist indessen, wie wir weiter unten sehen werden, keine ungemengte, einfache Substanz. Dieser eigene Extraktivstoff ist in Wasser mit gelber Farbe leichtlöslich, hat den eigenen bitteren Geschmack der rohen Kaffebohnen, ist in Aether und wasserfreiem Alkohol unlöslich, und in Alkohol von 0.84 kaum löslich: aber seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Alkohol gefällt. Er röthet das Lackmuspapier, unentschieden aber, ob in Folge der Gegenwart einer eingemengten, freien Säure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht verändert; letztere färben ihn tiefer, und Kalkwasser fällt ihn mit grüner Farbe. Seine hauptsächlichste Reaction besteht darin, daß er sowohl mit Eisenoxydulals Oxydsalzen eine sehr schöne grasgrüne Farbe hervorbringt, wobei sich zugleich ein dunkler grüner Niederschlag bildet, der sich bei überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Mit Kupferoxydsalzen giebt er einen sehr unbedeutenden Niederschlag, aber bei Zusatz eines Alkali's schlägt sich eine prächtig grüne Verbindung nieder, die sich als Malerfarbe anwenden läßt, aber dann kein Ueberschüssiges Kupferoxyd enthalten darf. Er wird ferner von Bleizucker grüngelb und von Zinnchlorür weißgrau gefällt; aus beiden erhält man ihn durch Behandlung mit Schwefelwassertoff wieder unverändert. Von Galläpfelinfusion oder Leim wird seine Auflösung nicht gefällt. Schrader fand, bei der trocknen Destillation desselben, Ammoniak unter den Producten; da aber seine Menge gering war und das Kaffeextrakt in der That mit einer stickstoffhaltigen Substanz, dem Caffein, gemengt ist, so läßt sich hieraus nichts schließen. Er erhielt zugleich kleine Krystallnadeln sublimirt, die in ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzen dem Sublimate vom Eichen-Gerbstoff glichen. - Die durch Spiritus aus dem Wasserextrakt der Kaffebohnen gefällte Substanz war ein Gemenge von 3,6 Proc. eines braunen Gummi's mit 0,37 pulverförmi-

gem Extraktabsatz, in welchen letzteren das Kaffeextrakt, wie andere Extrakte, durch wiederholte Auflösungen und Abdampfungen nach und nach verwandelt wird. Die Kaffebohnen enthalten dabei sowohl ein Harz als ein fettes, talgartiges Oel, welches durch Alkohol aus den ausgekochten Bohnen ausgezogen wird. Ein wenig von beiden geht indessen in das Decoct mit über, weshalb ihr voller Gehalt am besten vor der Behandlung der Bohnen mit Wasser erhalten wird. Der Alkohol färbt sich dadurch unbedeutend, er wird aber von Wasser getrübt, und, als die getrübte Flüssigkeit abgedampft wurde, setzten sich 0,25 Procent eines zähen, weichen Harzes ab, und aus der rückständigen, milchichten Flüssigkeit wurden 0,31 \*) eines gelblichen, talgartigen Oels erhalten, das im Geschmack der Cacaobutter glich. Der unlösliche Rückstand der Kaffebohnen betrug genau 2 ihres Gewichts. Schrader hat hierbei seine Aufmerksamkeit auf die in den Kaffebohnen enthaltenen Salze nur in so fern gerichtet, daß er die 4 Proc. betragende Asche derselben untersuchte, bestehend aus kohlensaurem Kali, dessen Base im Kaffe mit einer Pflanzensäure verbunden war, aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

In dem in dieser analytischen Untersuchung aufgeführten Kaffeextrakt ist ein eigener krystallisirender Stoff enthalten, welchen man Caffein genannt hat, und der sich, hinsichtlich seiner Zusammensetzung, vor allen übrigen Stoffen dadurch auszeichnet, daß er, nächst dem Harnstoff, die stickstoffreichste aller bis jetzt analysirten ist. Er wurde 1820 von Runge entdeckt und beschrieben; er erhielt ihn, indem er eine kalte Infusion von Kaffebohnen mit Bleizucker fällte und die farblose, durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleisalz befreite

<sup>\*)</sup> Robiquet giebt an, dafs Aether aus den Kaffebohnen gegen to Proc. Harz und fottes Oel ausziehe, was durchaus zu viel zu sein scheint.

Flüssigkeit zur Krystallisation abdampfte, wobei das Caffein in farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschofs, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Robiquet, sowie Pelletier und Caventou, welche diesen Stoff später beim Aufsuchen einer vegetabilischen Salzbase im Kaffe abschieden, kochten eine concentrirte Infusion mit Magnesia, und zogen ihn aus dem Niederschlag mit Alkohol aus. In Folge ihrer Gewinnungsmethode hat es den Anschein, als ware das Caffein durch die Gegenwart des Extraktivstoffs in Wasser löslicher, welcher sich beim Kochen mit der reinen Talkerde mit dieser niederschlägt und das Caffein mitreisst, das sich dann durch Alkohol ausziehen läßt, ohne daß dieser auf die Magnesia-Verbindung wirkt. Auch hat Pelletier gezeigt, daß es aus dem Niederschlage durch Wasser ausgezogen werden könne, aus dessen eingekochtem Rückstand es sich durch Alkohol von 0,85 ausziehen läßt. Daß die von Runge angegebene Darstellungsart die beste sei, ist von Garot erwiesen worden. Er zieht den Kaffe durch zwei kochendheiße Infusionen aus, vermischt mit Bleizucker, der einen pistaziengrünen Niederschlag bewirkt, worauf die Flüssigkeit farblos wird, entfernt das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, sättigt die freie Essigsäure durch Ammoniak (was jedoch zwecklos ist) und dampft zur Krystallisation ab. - Sowohl Runge als Pelletier und Caventou nahmen anfangs diesen krystallisirten Stoff als eine vegetabilische Salzbase an; aber sowohl die Versuche von Robiquet, als auch die von Caventou zeigten nachher, dass dem nicht so sei. Das Caffein schießt beim Erkalten einer concentrirten Auflosung in feinen, undurchsichtigen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln, und beim langsamen, freiwilligen Verdampfen der Auflösung in langen, durchsichtigen, wenig biegsamen, feinen Prismen an. Es hat einen sehr schwachen, etwas bitteren und unangenehmen Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer, aber in kochendem bedeutend leichter auflöslich, so daß eine gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma gesteht; in was-

ser-

serfreiem Alkohol ist es weniger leicht auflöslich, als in wasserhaltigem, und ist in Aether unauflöslich; von Säuren und Alkalien wird es nicht verändert und verbindet sich nicht damit. Auch bringt es nicht mit Eisen- oder Kupfersalzen die Reactionen des Kaffeextrakts hervor, und wird weder von Bleizucker, noch von Bleiessig gefällt. Nach Robiquet schmilzt es sehr leicht, ist dann durchsichtig, verflüchtigt sich und sublimirt sich in, der Benzoësäure ähnlichen, Nadeln, ohne Rückstand. Nach der Analyse von Pelletier und Caventou besteht es aus: Kohlenstoff 46,51, Wasserstoff 4,81, Stickstoff 21,54 und Sauerstoff 27,14. Diese Zahlen können vor der Hand nicht zur Bestimmung der relativen Anzahl von Atomen berechnet werden \*). Es unterscheidet sich von einem großen Theile anderer stickstoffhaltiger Substanzen darin, daß seine, selbst an einem warmen Orte hingestellte Auflösung nicht fault, und dass es nicht von Leimauflösung gefällt wird.

Im Uebrigen fanden Pelletier und Robiquet eine kleine Menge Zucker im Kaffeextrakt. Runge, dessen Angaben es jedoch öfters an strenger Zuverlässigkeit mangelt, gibt an, daß wenn der Kaffe mit Wasser bei einer nur sehr niedrigen Temperatur, wie z. B. in einem Keller, ausgezogen werde, Bleizucker aus dieser Auflösung Stoffe fälle, welche Runge Säuren nennt, deren Eigenschaften sich aber, der von ihm davon gegebenen Beschreibung nach zu schließen, dem Gerbstoff zu nähern scheinen. Er fällt zuerst mit Bleizucker, und, wenn dieser nichts mehr niederschlägt, darauf mit Bleiessig. Als diese Niederschläge durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurden, erhielt er im ersteren Falle eine gelbe, und im letzteren eine grüngelbe Flüssigkeit, die auf freie Säure reagirten, nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und

<sup>\*)</sup> Pelletier und Caventou berechnen dieselben zu 5C + 6H + 2N + 2O, was aber allzusehr von den gefundenen Zahlen abweicht. Zur Vergleichung mit dem Stickstoffgehalt thierischer Stoffe möge bemerkt werden, daße Eiweiß ungefähr 16, Leim 17, Faserstoff 20, und Harnstoff gegen 43,5 Proc. Stickstoff enthalten.

deren extraktartiger Rückstand säuerlich schmeckte, in Aether nicht, in Alkohol und Wasser leicht löslich war, die Eisenoxydsalze grasgrün färbte, von kaustischem Alkali tiefer gefärbt wurde, mit Kalkhydrat einen gelben Niederschlag bildete, von Leimauflösung nicht, aber von Eiweiß so vollständig gefällt wurde, daß die darüber stehende Flüssigkeit farblos erschien; auch Cinchonin- und Chinin-Salze wurden davon niedergeschlagen. Dagegen giebt er an, daß der eigentliche gefärbte Extraktivstoff erst mit Hülfe von warmem Wasser aus dem Kaffe ausziehbar sey. — Es ist daher wahrscheinlich, daß die von Schrader als Kaffeextrakt aufgeführte Substanz, ein Gemenge von Gaffein, einem eigentbümlichen Gerbstoff, etwas Zucker und dem eigenen Extraktivstoff sei.

Der gebrannte Kaffe hat durch das Brennen Veränderungen erlitten. Beim Rösten bis zur braungelben Farbe verlieren die Bohnen, nach Cadet, 124 Proc. an Gewicht, und sind nun schwer zu malen; bis zur kastanienbraunen Farbe geröstet, verlieren sie 181 Proc., und beim Rösten bis zum völligen Schwarzwerden 23; Proc. Er ist nun völlig gebrannt, ohne jedoch verkohlt zu seyn. Schrader stellte eine vergleichende Analyse zwischen gebranntem und ungebranntem Kaffe an, und fand im ersteren: Kaffeextrakt, in Wasser und Alkohol auflöslich, mit fast denselben Eigenschaften wie von ungebranntem Kaffe, aber brauner und in der Luft leichter feucht werdend, 12,5 Proc., schwarzbraunes Gummi 10,4, Extraktabsatz, auflöslich in Alkohol, aber nicht in Wasser, 5,7, Oel und Harz 2, unlösliche gebrannte Pflanzenfaser 69,0 Proc. - Bei der Destillation von gebranntem Kaffe mit Wasser erhielt er in dem Destillate das Aroma des Kaffe's, welches Lackmus röthete und stark und angenehm nach gebranntem Kaffe roch. Brennt man Kaffe in einem verschlossenen, mit einem kleinen Condensationsapparat und einer Vorlage versehenen Gefäße, so condensiren sich die ersten Theile des Aroma's des gebrannten Kaffe's als eine gelbe Flüssigkeit, die man mit dem gebrannten Kaffe vermischen kann und die beim gewöhnlichen

Brennen verloren geht. -- Chenevix gab an, daß sich im Kaffe durch das Brennen eine Portion Gerbstoff bilde, der den Leim fälle. Cadet fand dasselbe, bemerkt aber, daß er nach gelindem Rösten am merkbarsten, und bei dem völlig schwarz gebrannten Kaffe am wenigsten merkbar sey. Payssé und Schrader fanden dagegen, dals die Leimauflösung weder das Decoct von gebranntem Kaffe, noch das mit Alkohol bereitete Extrakt fällte. Auch Runge bekam keinen Niederschlag mit Leim, wohl aber mit Eiweiß vermittelst der Substanz aus gebranntem Kaffe, die durch Bleizucker gefällt und durch Schwefelwasserstoff abgeschieden worden war. - Schrader versuchte die getrennten Bestandtheile des Kaffe's für sich zu rösten, ohne daß aber einer derselben den aromatischen Geruch des gebrannten Kaffe's mehr als der ausgezogene hornartige Faserstoff bekam, der also aller Wahrscheinlichkeit nach wesentlich zu dem charakteristischen Geschmack des gebrannten Kaffe's beiträgt, der sich nicht ganz mit anderen Pflanzenstoffen nachmachen läßt. Das Caffein hat an diesen Erscheinungen nicht den mindesten Antheil. Es kann, nach Garot, aus dem Decoct von gebranntem Kaffe unverändert erhalten werden, wenn es mit Bleiessig (nicht mit Bleizucker) gefällt, darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und abgedampft wird. - Auf die Bereitung des Kaffe's als Getränk hat man in neuerer Zeit viel Aufmerksamkeit gewendet. Am Allgemeinsten bereitet man ihn jetzt durch Infusion mit kochendheißsem Wasser in verschlossenen Gefäßen, wobei das flüchtige, empyreumatische Aroma, das bei der Destillation übergeht, nicht verloren wird. Viele dagegen ziehen hinsichtlich des Geschmacks das Decoct vor.

Croton Tiglium. Die Saamen von dieser Pflanze sind von Pelletier und Caventou analysirt worden (welche sie irrigerweise von *Jatropha Curcas* herstammend glaubten). Nach ihnen zieht Aether und Alkohol das pag. 399. beschriebene fette Oel, das Crotonöl, aus; hierauf nimmt Wasser Gummi und Pflanzeneiweiß auf, welches letztere beim Aufkochen der Flüssigkeit gerinnt.

# 862 Coloquinthen. Gurken. Cytisus Laburnum.

Nach dem Filtriren und Einkochen bleibt Gummi zurück, das sich mit Hinterlassung von etwas Pflanzeneiweiß wieder in Wasser auflöst; die unlösliche Pflanzenfaser enthält noch eine Portion Pflanzeneiweiß. — Nimmo, welcher ebenfalls diese Saamen untersucht hat, fand, daß sie aus 64 Th. Kern und 36 Th. Schaale bestehen, welche letztere nichts von dem scharfen Crotonöl enthält. Er fand, daß Alkohol aus den zerstoßenen Kernen 27,5 Proc. auszog, welche aus dem eigentlichen scharfen Oel bestanden, worauf mit Aether oder Terpenthinöl 32,5 eines milden fetten Oels ausgezogen wurden und 40 Proc. einer mehligen, in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz zurückblieben.

Cucumis Colocynthis. In der Medicin wendet man das von den Kernen befreite Mark an. Dasselbe enthält, nach der Analyse von Meifsner: fettes Oel 4,2, ein gelbbraunes, sprödes, sehr bitteres, in Aether unlösliches Harz 13,2, Coloquinthenbitter (pag. 564.) 14,4, Extraktivstoff 10,0, Gummi 9,5, Gallertsäure 3,0, gummiartiges Extrakt, aus dem Faserstoff durch Kali ausgezogen, 17,6, phosphorsaure Kalkerde 2,7, phosphorsaure Talkerde 3,0, Pflanzenfaser 19,0, Wasser 5,0, (Ueberschufs 1,8). — Nach Braconnot sind die Bestandtheile des vom Mark mit Wasser bereiteten Extrakts: Harz 4,3, Coloquinthenbitter, verunreinigt durch Harz 41,4, Gallertsäure 18,6, stickstoffhaltige Materie 21,4, essigsaures Kali 7,1, ein anderes, in Alkohol unlösliches, zerfliefsliches Kalisalz 7,1.

Cucumis sativus. Die Gurken sind von John untersucht worden. In der grünen, geschälten Frucht fand er: Riechstoff, Blattgrün 0,04, Zucker mit Extraktivstoff, ungefähr 1,66, lösliches Pflanzeneiweißs 0,13, Häute, im Kochen erweichend und phosphorsauren Kalk entheltend, 0,53, Schleim, freie Phosphorsäure, Salze von Ammoniak, Kali, Kalk und Eisen mit Aepfelsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure 0,5, Wasser 97,14. Die Schaale enthielt dieselben Bestandtheile, aber nur 85 Proc. Wasser, und ihr Faserstoff glich sehr dem Fungin.

Cytisus Laburnum. Nach der Analyse von Che-

vallier und Lassaigne enthalten die Saamen dieser Pflanze ein blaßgrünes Fett, einen grünen Farbstoff, einen purgirenden bitteren Stoff, den sie Cytisin nennen, Pflanzeneiweiß, saure äpfelsaure und phosphorsaure Salze von Kali und Kalk; Pflanzenfaser. — Das Cytisin erhält man durch Behandlung des Alkoholextrakts mit Wasser, Fällung der Auflösung mit Bleizucker, Filtriren und Abscheidung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen. Es bleibt ein gelbgrünes, bitteres Extrakt zurück, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und sowohl von Bleiessig als salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Innerlich genommen bewirkt es Hitze, Schwindel und anhaltendes Erbrechen.

Daphne Mezereum. Die Seidelbastbeeren sind von Willert und Celinsky untersucht worden. Der erstere untersuchte den fleischigten Theil der Beeren, worin sich keine Spur des scharfen Stoffs des Seidelbasts fand. Die Beeren enthielten säuerlich bitteres Extrakt, sehr viel Pflanzenschleim und einige von Willert nicht näher bestimmte Materien. Die Kerne der Beeren dagegen enthalten, nach Celinsky: ein fettes, im höchsten Grade scharfes Oel 57,0, Schleim 2, Stärke 1,5, Extraktivstoff 0,5, Pflanzen-Leim und Eiweiß 34,5, Schaale 1,0 (Verlust 4,5). Das Oel ist strohgelb, etwas dick, riecht den spanischen Fliegen nicht unähnlich, und schmeckt anfangs milde, hintennach aber äufserst brennend, und besitzt die blasenziehende Kraft des Seidelbasts.

Datura Stramonium und Tatula. Der Stechapfelsaamen ist von Brandes analysirt worden, der darüber eine sehr detaillirte, aber doch unvollständige Untersuchung angestellt hat, bei der er fand: Blattgrün, butterartiges Fett, schwerflüssiges Oel, Wachs, in Aether unlösliches Harz, Extraktivstoff, Zucker, Gummi, Pflanzenschleim, stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Materie, Pflanzeneiweiß, Extraktabsatz, Pflanzenfaser, und mehrere äpfelsaure und phosphorsaure Salze, nebst Salzen mit einer eigenen Salzbasis, welcher er die narcotischen Wirkungen der Pflanze zuschrieb. Daß diese Salzbasis phosphorsaure Talkerde war, und dass also der narcotische Stoff in einem anderen Bestandtheil gesucht werden müsse, hat er, mit Anderen später selbst gefunden. Lindbergson, der, unter jenen Anderen, fand, dass die Datura keine Salzbasis enthält, hat durch Versuche mit den Saamen von Datura Tatula gezeigt, daß der narcotische Stoff ganz gleiche Charactere mit dem aus der Belladonna und dem Bilsenkraut habe, eben so, wenn nicht noch stärker, auf die Pupille wirke und auf dieselbe Art bereitet werde, nämlich durch Fällung der Infusion zuerst mit Bleizucker und darauf mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen und Ausziehen des Extrakts mit Alkohol. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine rothbraune, extraktartige Masse zurück, die man nicht trocken erhalten kann, was wahrscheinlich, so wie auch die gelinde alkalische Reaction, von eingemengtem essigsauren Kali herrührt. Lindbergson giebt an, daß dieser Stoff, in Wasser aufgelöst und gekocht, sich trübte und seine narcotischen Wirkungen gänzlich verlor.

Delphinium Staphisagria. Die Stephanskörner enthalten, nach der Analyse von Brandes: Stearin 1,4, in Alkohol leichtlösliches fettes Oel 14,4, in Alkohol schwerlösliches fettes Oel 4,7, Gummi, mit Spuren von Kalksalzen, 3,15, Stärke 2,40, in Alkohol unlösliche stickstoffhaltige Materie, fällbar durch Bleiessig und Galläpfelinfusion, mit Kali- und Kalksalzen von Aepfelsäure, Schwefelsäure und Salzsäure 30,67; Pflanzeneiweiß, theils löslich 0,5, theils coagulirt 3,62, Delphinin 8,10, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Kalkerde und Talkerde 5,79, Wasser 10,0 (Ueberschuß 1,49). Lassaigne und Feneulle fanden bei einer von ihnen angestellten Analyse: etwas flüchtiges Oel, blaßgelbes fettes Oel, braunes bitteres, durch Bleizucker fällbares Extrakt, gelbes bitteres Extrakt, dadurch nicht fällbar; Zucker, Gummi, stickstoffhaltige Materie, unlöslich in Alkohol und durch Gerbstoff fällbar; Pflanzeneiweiß, äpfelsaures Delphinin, nebst Kalk- und Kalisalzen.

Epidendron Vanilla. Die unter dem Namen Va-

nille im Handel vorkommenden Fruchtschoten enthalten nach der Analyse von Bucholz: ein braungelbes fettes Oel, von unangenehmem Geruch und ranzigem Geschmack, 10,8, ein weiches, in Aether wenig lösliches Harz, beim Erhitzen schwach nach Vanille riechend, 2,3, schwach bitteres Extrakt mit essigsaurem Kali 16,8, Extrakt, welches die Eisenoxydsalze grün färbt und die Auflösung von Brechweinstein schwach trübt, ohne die von Leim zu fällen, und von Galläpfelinfusion gefällt wird 9,0, Zucker oder Syrup, durch Benzoësäure verunreinigt, 7,3, Extraktabsatz, durch Kali ausgezogen, 7,1, Gummi 11,2, stärkeartigen Stoff 2,8, Stärkegummi, mit Kali ausgezogen, 5,9, Benzoësäure 1,1, unlösliche Pflanzenfaser 20,0. Bei der Destillation mit Wasser wurde kein flüchtiges Oel erhalten. Die in den Schoten liegenden Krystalle sind Benzoësäure. In der Asche fand sich Kupferoxyd, außerdem kohlensaures Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, schwefelsaure Salze, Chlorüre, Thonerde und Eisenoxyd,

Ervum Lens. Nach der Analyse von Einhof enthalten die Linsen: zuckerhaltiges Extrakt 3,12, Gummi 5,99, Stärke 32,81, Pflanzenleim 37,32, lösliches Pflanzeneiweiß 1,15, sauren phosphorsauren Kalk 0,57, Schaalen mit stärkeartigem Faserstoff und coagulirtem Pflanzeneiweiß 18,75. Nach Fourcroy und Vauquelin enthalten die Linsen außerdem ein dickes, grünes Oel und in den Schaalen eisenschwärzenden Gerbstoff.

Fragaria vesca. Die Zusammensetzung der Erdbeeren ist noch unbekannt. Scheele fand, daß die Säure derselben halb aus Aepfelsäure und halb aus Citronensäure besteht. Sie enthalten einen angenehm riechenden, flüchtigen Stoff, den man in dem Wasser, welches mit den Beeren destillirt wird, aufgelöst erhält, und in der Medicin gebrauchte man sonst, unter dem Namen Aqua fragorum, ein über Erdbeeren destillirtes Wasser.

Hordeum vulgare. Die Gerste ist, sowohl in reifem, als in unreifem Zustande, von Einhof untersucht worden. In der reifen Gerste fand er: Wasser 11,20, Hülse oder Kleie 18,75 und Mehl 70,05. Ich erwähnte schon pag. 376. der Schwierigkeit, bei der reifen Gerste die Stärke von dem Pflanzenleim zu trennen. Einhof bestimmte daher ihr Gewicht zusammen, welches von 100 Th. Mehl 67,18 betrug, und sich aus dem Wasser, worin das in einem leinen Sack enthaltene Mehl geknetet war, abgesetzt hatte. In dem Sack blieb Pflanzenfaser, verunreinigt durch Pflanzenleim und Stärke, 7,29. Aus dem abfiltrirten Wasser wurde durch Kochen 1,15 coagulirtes Pflanzeneiweiß, und durch weiteres Eindampfen ein Extrakt erhalten, aus dem Alkohol 3,52 Pflanzenleim und 5,21 Zucker auflöste, die durch Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols getrennt wurden, indem der Pflanzenleim ungelöst, und der Zucker, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in der Flüssigkeit blieb. Der Alkohol hatte 4,62 Gummi und 0,24 phosphorsauren Kalk, die durch Wasser getrennt wurden, ungelöst gelassen. Das letztere Salz war in der Phosphorsäure aufgelöst, die vom Alkohol mit dem Zukker aufgenommen worden war. Das Mehl enthielt 9,37 Wasser (Verlust 1,42). - Zu diesen Bestandtheilen fügen Fourcroy und Vauquelin noch einen anderen, nämlich Fuselöl, welches nach ihnen durch Alkohol aus der Gerste ausgezogen wird und 1 Proc. vom Gewicht der Gerste beträgt, was ganz gewils zu viel ist. Sie fanden, dals Gerstenmehl, 30 Stunden lang mit einer sehr großen Menge Alkohols digerirt, diesem eine gelbe Farbe und Fuselgeruch ertheilte, welchen letzteren der Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdestilliren beibehielt. Der Alkohol hatte 8 Proc. vom Gewicht der Gerste aufgelöst, wovon 7 Proc. ein löslicher Zucker, und 1 Proc. von jenem Oele war, welches sie als Fuselöl beschreiben (pag. 483.); da es aber durch Einhof's Versuche bekannt ist, dass der Alkohol aus dem Mehl auch Pflanzenleim auflöst, so ist es klar, dass ihr Oel höchstens ein durch Fuselöl verunreinigter Pflanzenleim war. Indessen ist es gewißs, daß dieses Oel in der Gerste enthalten ist und dels seine Gegenwart im Branntwein hiervon abzuleiten ist. Proust hat in der Gerste noch einen anderen Bestandtheil gefunden, den er Hordein nennt (pag. 609.), und sich von der Stärke sowohl durch kaltes als kochendes Wasser trennen lassen soll. Proust fand, daß, nach dem Ausziehen der Gerste mit Wasser, 89 bis 90 Procent mehliger Substanz zurückblieben, wovon 32 bis 33 Stärke und 57 bis 58 Hordein waren, in welchem dann freilich zugleich das, was Einhof Kleie nennt, mit eingerechnet ist. Durch das Malzen vermindert sich die Menge dieses Hordeins beträchtlich. Das Malz giebt 30 Proc. in Wasser löslicher Stoffe und 70 Proc. zurückbleibenden Mehls, wovon 57 bis 58 Stärke und 12 bis 13 Hordein sind. Man sieht aus diesen Angaben, daß hierbei Proust auf den Gehalt der Stärke an Pflanzenleim und den Gehalt des Mehls an zermalener Kleie nicht aufmerksam war, und dass es daher sehr möglich ist, dass sein Hordein sich bei einer richtigen Untersuchung als ein inniges Gemenge von Kleie mit Stärke und Pflanzenleim, die sich beim Keimen von einander trennen, ausweisen wird.

Unreife, ausgewachsene, aber noch grüne Gerste giebt, nach Einhof's Untersuchung, Stärke und Pflanzenleim viel leichter in getrenntem Zustande, wenn man die dicke milchähnliche Masse, die von der Hülse umschlossen ist, durch Stampfen in Wasser aufschlämmt. Die unreife Gerste enthält: grüne Hülse mit beifolgendem grünen Satzmehl Die davon abgeschiedene Flüssigkeit enthält auf 15.97. 52,09 Th. Wasser: Stärke, die zuerst niederfällt und durch erneuertes Aufschlämmen in Wasser geschieden wird in reine Stärke, 14,58, die sich in schneeweißen Körnern absetzt, und in Pflanzenleim, der suspendirt abgegossen werden kann und mit dem, von dem ersten Niederschlage abgegossenen vermischt und von der trüben Flüssigkeit abhltrirt 1,77 beträgt; Pflanzenleim mit saurem phosphorsauren Kalk, der sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit absetzt, 0,45; und endlich in dem eingekochten Extrakt einen nicht krystallisirenden Zucker, der von Alkohol aufgelöst wird, nebst etwas braunem Extraktivstoff, 5,55, und statt des Gummi's in der reifen Gerste, einen in Alkohol unlöslichen braunen, bitteren Extraktivstoff, ganz ähnlich dem, welcher sich in den grünen Gerstenstengeln findet (vergl. pag. 820.).

Die Gerste ist zuweilen einer Krankheit unterworfen, die man Rost der Gerste nennt und darin besteht, daß die Saamenhülse, statt mit Saamen, mit einem schwarzen Pulver erfüllt ist. Dieses' Pulver ist von Einhof untersucht worden. Es röthet Lackmuspapier. Wasser nimmt daraus etwas Phosphorsäure und schwarzes Extrakt auf, zieht jedoch nicht alle Säure aus. Salpetersäure löst nichts davon auf, was durch Ammoniak fällbar wäre. Alkohol zieht eine geringe Menge einer braunen, stickstoffhaltigen, durch Wasser nicht fällbaren Materie aus. Kaustisches Kali entwickelt mit dem schwarzen Pnlver kein Ammoniak, färbt sich dunkelbraun, indem es einen braunen Stoff auflöst, der durch Säuren fällbar ist und bei der Destillation Ammoniak giebt. Der unlösliche Rückstand ist kohlschwarz, verglimmt auf Kohlen, ohne zu rauchen, und giebt bei der trocknen Destillation 3 seines Gewichts Kohle. Der Rost enthält keine Stärke, da die kohlige Substanz in Kali nicht aufquillt und beim Kochen mit Wasser keine Stärkeauflösung giebt.

Humulus Lupulus. Der Hopfen ist in den letzteren Jahren der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Ives machte auf einen gelben pulverförmigen Stoff aufmerksam, womit die Schuppen des Hopfens überkleidet sind, dessen Menge bis 16 Proc. vom Gewicht des Hopfens beträgt, und der, nach seinen Versuchen, hauptsächlich die extraktiven Stoffe enthält, die beim Brauen aus dem Hopfen ausgezogen werden. Um diesen Stoff zu erhalten, muß der Hopfen bei + 30° gut getrocknet, in einen leinenen Sack gebracht und das Pulver durch Klopfen und Schütteln ausgebeutelt werden. Dieses Pulver ist dem Saamenstaub vom Lycopodium sehr ähnlich und enthält, nach den von Ives damit angestellten Versuchen: Harz 36, Wachs 12, einen eigenen bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Extraktivstoff 11, Gerbstoff 5. einen in Alkohol unlöslichen Extraktivstoff 10. und unlöslichen Rückstand 46 Proc. Ives nannte dieses

Mehl Lupulin, eine Benennung, die man später mit mehr Grund dem bitteren Extraktivstoff gegeben hat. In den vom Pulver mechanisch befreiten Blättern des Hopfens fand er nur wenig von den löslichen Bestandtheilen des Hopfens. - Kurz nachher folgte auf diese Untersuchungen eine vollständigere Analyse von Payen und Chevallier, und zuletzt eine erneuerte Untersuchung von denselben Chemikern gemeinschaftlich mit Pelletan. Sie fanden, dass die Menge des Hopfenstaubs (des Lupulins von Ives) ungefähr 13 Proc. vom Gewicht der Hopfenzapfen betrug, dals aber davon ungefähr 4 Proc. aus fremdem, durch das Beuteln entstandenem Pulver bestehen, so dafs der reine Hopfenstaub höchstens 9 Proc. beträgt. Wird dieses Mehl mit Wasser destillirt, so giebt es 2 Proc. seines Gewichts (2 Proc. vom Gewicht der Hopfenzapfen) eines farblosen, flüchtigen Oels, welches die Ursache des Geruchs des Hopfens ist und sein Aroma ausmacht. Dieses Oel ist in ziemlicher Menge im Wasser löslich. Das von den ganzen Hopfenzapfen abdestillirte Oel scheint schwefelhaltig zu seyn, indem das damit übergehende Wasser das Silber schwärzt, und zugleich enthält es essigsaures Ammoniak. Wird der Hopfenstaub mit Alkohol behandelt, so löst dieser 65 Proc. davon auf. Wird die Auflösung mit etwas Wasser vermischt und, nach dem Abdestilliren des Alkohols, die zurückbleibende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das niedergeschlagene Harz darauf so lange mit Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas auflöst, so bleiben 52,5 Proc. Harz ungelöst zurück. Dieses Harz ist rothgelb, riecht schwach hopfenartig, schmeckt schwach aromatisch, etwas lakrizartig, aber nicht bitter, wenn es von dem bitteren Stoff frei ist. Es läst sich leicht pulvern, und das Pulver hat eine hellere Farbe. In Alkohol und Aether ist et leicht auflöslich. Letzterer läßt den bitteren Stoff ungelöst, wenn das Harz davon enthielt. - Die Auflösung in Wasser enthält den bitteren Stoff, den man Lupulin oder Lupulit genannt hat, zugleich mit etwas Gerbstoff und Aepfelsäure. Um es rein zu bekommen, wird die freie Säure mit Kalk gesättigt,

die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, der etwas Harz aufnimmt, worauf das Lupulin von dem äpfelsauren Salz durch Alkohol getrennt und dieser abgedampft wird. Die Menge des Lupulins beträgt zwischen 8,3 und 12,5 Proc. Es ist theils weiß oder schwach gelblich, undurchsichtig, theils rothgelb und durchsichtig. Es ist geruchlos, wenn es nicht stark erhitzt wird, wo es dann nach Hopfen riecht; es besitzt den eigenen, bekannten bitteren Geschmack des Hopfens. Es ist in Wasser schwerlöslich, welches bei + 100° nicht mehr als 5 Proc. seines Gewichts auflöst; die Auflösung ist blaßgelb. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, wird nicht von verdünnten Säuren oder Alkalien, und fast nicht von den Auflösungen von Metallsalzen verändert. Wird eine Auflösung von Lupulin in Wasser abgedampft, so bedeckt sie sich mit einer gelbbraunen Haut von Lupulin, welches da, wo es sich an das Gefäls befestigt, zu braunen Tropfen schmilzt, die auf den Boden herunterfließen. Nach dem Erkalten ist die so geschmolzene Masse braun und spröde. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich, in Aether fast unauflöslich. Es scheint keinen Stickstoff zu enthalten und giebt bei der Destillation kein Ammoniak, aber viel Oel. -Außerdem enthält der Hopfenstaub Spuren von einem fetten Stoff, Gummi, eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen Materie, äpfelsaure, essigsaure, schwefelsaure, phosphorsaure und salzsaure Salze von Kali, Ammoniak, Kalk und Eisenoxyd. - Wasser zieht im Kochen aus dem Hopfenstaub von 19 bis 31 Proc., wobei sich viel Harz auflöst. Ives glaubte, die vom Hopfenstaube befreiten Blätter der Hopfenzapfen enthielten nicht die Bestandtheile des Hopfenstaubes. Payen und Chevallier zeigen das Gegentheil. Die ganzen Hopfenzapfen geben an kochenden Alkohol 36 Proc. ab, die vom Staube befreiten Blätter 26 Proc. - Im Uebrigen fanden sie in allen Theilen des Hopfens gleiche Bestandtheile, wiewohl in veränderlicher Menge.

Hyoscyamus niger. Der Saamen vom Bilsenkraut enthält, nach der Analyse von Brandes: in Alkohol leicht-

# Sternanis. Wallnufs. Wachholderbeeren. 871

lösliches, fettes Oel 19,6, in Alkohol schwerlösliches, fettes Oel 4,6, krystallinisches Stearin 1,4, Spur von Zucker; Gummi 1,2, Pflanzenschleim 2,4, Stärke 1,5, in Alkohol unlösliche, aber in Wasser lösliche, durch Galläpfeltinktur fällbare Materie 3,4, Pflanzeneiweiß, theils löslich, theils coagulirt, 4,5, unlösliche Pflanzenfaser 26,0, Wasser 24,1. Außerdem Salze von Phosphorsäure mit Kali, Ammoniak, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, nebst einer Spur von Kupfer, 9,7. Diese Saamen enthalten nichts Narcotisches.

Illicium anisatum. Der Sternanis (die Kapseln ohne Saamen) ist von Meißsner untersucht worden. Er fand darin: flüchtiges Oel; ein grünes fettes Oel von brennendem Geschmack 2,8', ein rothbraunes, geschmackloses Harz, unlöslich in Aether und Oelen, 10,7, eisengrünenden Gerbstoff 3,2, Extraktivstoff 2,1, Gummi 6,0, gummiartigen Extraktivstoff, mit Kali ausgezogen, 7,6, durch Kali ausgezogene Stärke (Gallertsäure?) 19,8, Benzoësäure 0,2, sauren äpfelsauren Kalk mit Extraktivstoff 8,4, Pflanzenfaser 26,4, Wasser 8,4, (Ueberschuß 0,9).

Juglans regia. Die äußere grüne Schaale der noch unreifen Wallnüsse wird in der Heilkunde angewendet und ist von Braconnot analysirt worden, welcher darin fand: harzertiges Blattgrün, eisengrünenden Gerbstoff, dunkelbraunen Absatz, Stärke, Citronensäure, Aepfelsäure, oxalsauren und phosphorsauren Kalk, Pflanzenfaser, und in der Asche Kali und Eisenoxyd. Der ausgepreßte Saft der Wallnüsse ist, wie die meisten gerbstoffhaltigen Pflanzensäfte, frisch ausgepreßt farblos, wird aber sehr bald dunkelbraun und fängt sehr bald an, Absatz in schwarzbraunen Flocken abzuscheiden. Von salpetersaurem Silber wird er stark gefällt, es bildet sich Absatz, und der Niederschlag schwärzt sich dadurch, daß ein Theil des Silberoxyds dabei reducirt wird.

Juniperus communis. Die Wachholderbeeren enthalten zwei Bestandtheile, wegen welcher sie gesammelt und gebraucht werden. Der eine davon ist flüchtiges Oel, und der andere Zucker. Das erstere findet sich vorzüg-

lich in den noch grünen, ausgewachsenen, und auch in den eben reif werdenden Beeren. In den ganz reifen hat es schon angefangen verharzt zu werden, und in den schwarzen ist es gänzlich in Harz umgewandelt. Der Zucker dagegen findet sich in der größsten Menge in den dunkelblauen Beeren, und ist in den schwarzen, schon trocken gewordenen, größstentheils wieder zerstört. geht daraus hervor, dass die zu verschiedenen Endzwecken eingesammelten Beeren auch eine ungleiche Reife haben müssen. Die Wachholderbeeren sind von Trommsdorff untersucht. Er fand in den eben reifen: flüchtiges Oel (pag. 482.), dessen spec. Gewicht nach ihm 0,853 ist, 1,0, Wachs, sehr spröde, in kochendem Aether und Alkohol leichtlöslich, und auch in kaustischem Kali löslich, 4,0, Harz, von schmutzig-grüner Farbe, an dünnen Kanten durchscheinend, ohne Geschmack und Geruch, leicht zu pulvern, 10,0, Zucker von eigener Beschaffenheit, der, wiewohl schwierig und dann gewöhnlich in Körnern krystallisirt, die in der Luft feucht werden und nicht farblos zu erhalten sind, sondern honiggelbe Farbe haben; er schmeckt weniger süß und süßt weniger als Traubenzukker, ist in kochendem Alkohol löslich, woraus er beim Erkalten größstentheils niederfällt, ist in Aether unlöslich. geht vermittelst Hefe leicht in Weingährung über, und ist in dem sogenannten Wachholdersyrup mit einem eigenen Extraktivstoff von scharfem und etwas gewürzhaftem Geschmack, und mit essigsaurem Kali gemengt, 33,8; Gummi, nebst einigen in Alkohol unlöslichen Pflanzensalzen, 7,0, unlösliche Pflanzenfaser 35,0 (Ueberschuß 3,7). - Will man aus den Wachholderbeeren den Syrup ausziehen, so muls diels mit den schwach zerstolsenen Beeren, entweder durch kalte Maceration oder durch Infusion mit warmem Wasser, aber nicht im Kochen geschehen, weil dabei die Behälter vom flüchtigen Oel leicht zersprengt werden und der Syrup den Geschmack des Oels bekommt.

Laurus nobilis. Die Lorbeeren sind von Bonastre analysirt, der in 100 Th. geschälter Beeren fand:

flüchtiges Oel, durch Destillation der Beeren mit Wasser erhalten, 0,8, einen eigenen krystallinischen Stoff, den er Laurin nennt, 0,5, grünes fettes Oel 6,4, ein mehr festes krystallinisches Fett 3,5, weiches halbflüssiges Harz (flüchtiges Oel enthaltend) 0,8, Stärke 12,95, Gummi 8,6, Pflanzenschleim 3,2, nicht krystallisirenden Zucker 0,2, Spur von Pflanzeneiweißs; Pflanzenfaser 9,4, salzhaltige Asche 0,72, Wasser 3,2. Außerdem enthalten die Lorbeeren eine freie Säure. Der krystallinische Stoff wurde durch Ausziehen der Lorbeeren mit kochendheißem Alkohol und Abdestilliren des Alkohols erhalten, indem beim Erkalten der übrigbleibenden Flüssigkeit lange, gelbliche, nadelförmige Krystalle anschossen. Die Flüssigkeit bestand aus zwei Schichten, wovon die obere aus fettem Oel, und die untere aus einer Auflösung in Alkohol bestand; die Form dieser Krystalle war, obgleich nadelförmig, ein verlängertes Octaëder mit rhombischer Basis, mit Winkeln von 120° und 60°. Das Laurin schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser unauflöslich und im kalten Alkohol nur wenig löslich. Von kochendem Alkohol und von Aether wird es bedeutend leichter aufgelöst, und schießt daraus in asbestähnlichen, zwischen den Zähnen, wie Gyps oder Schwefel, hart und spröde sich zeigenden Nadeln an. Es ist weder sauer noch alkalisch. Bei höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich ohne Rückstand : ob es sich dabei unverändert sublimirt. ist nicht untersucht. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe gelb und zuletzt rothgelb. In kalter Salpetersäure wird es flüssig und schwimmt wie ein Oel auf der Ober-Häche. Indessen entscheiden die Versuche von Bonastre nicht, zu welcher Klasse von Körpern es zu rechnen ist. Am meisten scheint es mit einem Stearopten, besonders mit dem aus den Gewürznelken, der Tonkabohne und dem Zimmetöl Aehnlichkeit zu haben. --- Was Bonastre weiches Harz nennt, setzt sich ab, wenn die unter dem Lorbeeröl stehende, vom Laurin und gefällten, festen Fett befreite Flüssigkeit abgedampft wird. Es ist schwarz, klebrig und erhärtet bald in der Luft; schmeckt bitter

# Pichurimbohne.

und scharf, riecht unangenehm und löst sich nicht mehr vollständig in Alkohol auf, der eine zähe, klebrige Substanz ungelöst läfst. Von Aether wird es sehr unbedeutend aufgelöst, dagegen gänzlich von kaustischem Kali. — Das von den Lorbeeren erhaltene flüchtige Oel ist farblos, schmeckt scharf und bitter, und riecht wie Lorbeeren. Es ist bei  $+12^{\circ}$  butterartig, schmilzt bei  $+30^{\circ}$  vollständig, und ist unter  $+12^{\circ}$  fest und dann schmutzig-weiß. Das Decoct von Lorbeeren ist, wie das von Paradieskörnern und Cardamomen, dick und schleimig von aufgelöster Stärke und eingemischtem Schleim.

Laurus Pichurim (Ocotea Pichurim, v. Humboldt). Die Pichurimbohne hat in der Zusammensetzung große Aehnlichkeit mit den Lorbeeren. Nach der Analyse von Bonastre enthält sie: flüchtiges Oel 3,0, fettes, butterartiges Oel 10,0, festes Fett oder Stearin 22,0, weiches Harz 3,0, braunen Extraktabsatz 8,0, Gummi 12,0, Stärke 11,0, Pflanzenschleim 1,2, nicht krystallisirenden Zucker 0,8, freie Säure und Salze 1,9, Pflanzenfaser 20, Feuchtigkeit 6,0, (Verlust 1,2). Bei der Destillation der Pichurimbohne mit Wasser erhält man ein festes flüchtiges Oel, im Geruche dem von Lorbeeren sehr ähnlich, zugleich aber an den von Sassafras erinnernd. Es hat einen scharfen und brennenden Geschmack. Kalter Alkohol trennt es in ein mehr riechendes Elaeopten und ein fast geruchloses Stearopten, welches sich in weißen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen abscheidet. Als bei der Destillation des Öels aus den Bohnen etwas Schwefelsäure zum Wasser gesetzt wurde, um das Schleimigwerden der Masse durch die Auflösung der Stärke zu verhindern, so wurde ein hellgelbes, flüssiges, flüchtiges Oel von einem mehr unangenehmen, mehr brenzlichen Geruch erhalten. - Das Stearopten in dem destillirten Oel der Pichurimbohnen scheint dem Laurin in den Lorbeeren zu entsprechen. -Werden die Bohnen mit kaltem Alkohol ausgezogen und diese Auflösung bis zu einer gewissen Concentration destillirt, so findet man sie nach dem Erkalten in drei Schichten getrennt, wovon die oberste ein butterähnliches, fettes

fettes Oel, die mittelste eine Auflösung von eisenschwärzendem Gerbstoff und Zucker in alkoholhaltigem Wasser, und die unterste ein weiches, dem aus den Lorbeeren analoges Harz ist. Kochender Alkohol zieht aus den mit kaltem Alkohol behandelten Bohnen das feste Fett oder Stearin aus, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit absetzt. Wasser zieht Gummi, und Alkali den braunen Farbstoff aus, der eigentlich Gerbstoffabsatz zu sein scheint. wahrscheinlich mit gerbstoffhaltigem, durch Säuren fällbarem Pflanzeneiweiß. Er brennt wie Absatz, riecht aber dabei schwach ammoniakalisch.

Linum usitatissimum. Vom Leinsaamen hat man keine Analyse. Vauquelin fand, daß kochendes Wasser 4 seines Gewichts Schleim auszieht, der zugleich freie Essigsäure, essigsaures Kali und Kalk, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und Kieselerde enthält.

Menispermum Cocculus. Die Kockelskörner enthalten, nach der Analyse von Boullay: fettes Oel, Talg, gelben extraktiven Farbstoff, Picrotoxin (pag. 288.), Pflanzeneiweiß, Pflanzenfaser und Salze von Schwefelsäure. Salzsäure und Phosphorsäure mit Kali und Kalk, und in der Asche Kieselerde und Eisenoxyd. Boullay fand freie Saure, die er für eine eigenthümliche hielt und Menispermsäure nannte; Casa seca aber zeigte, daß keine solche existire, und daß das in den Kernen enthaltene Fett eigentlich aus den fetten Säuren, Oelsäure und Margarinsäure. besteht.

Momordica Elaterium. Die Bestandtheile in dem ausgepressten Safte dieser Frucht sind von Braconnot untersucht worden, welcher fand, dals nach dem Aufkochen, wobei sich das Pflanzeneiweils abschied, und Abdampfen in dem Extrakt enthalten ist: ein eigener bitterer Stoff 40,3, ein in Alkohol unlöslicher, von Galläpfelinfusion fällbarer (stärkeartiger?) Stoff 34,7, Salpeter 6,9, Kalisalz mit einer der Aepfelsäure ähnlichen Säure 2,8, Kalksalz mit derselben Säure 7,0, schwefelsaures Kali und Chlorkalium 8,3. Den bitteren Stoff erhält man durch III.

Behandlung des Extrakts mit Alkohol, welcher den Salpeter und die durch Galläpfelinfusion fällbare Substanz ungelöst läßt. Beim Abdampfen des Alkohols setzt sich noch etwas Salpeter ab. Die abgedampfte Masse wird in Wasser aufgelöst und durch Bleizucker gefällt, der, außer Aepfelsäure, noch eine Portion des in Alkohol schwerlöslichen, durch Galläpfelinfusion fällbaren Stoffs abscheidet, nach dessen Wegschaffung das Bleioxyd und das Kali durch Weinsäure ausgefällt werden, worauf man die Flüssigkeit zur Honigdicke abdampft, mit Alkohol von den weinsauren Salzen auszieht und abdampft. Er ist indessen noch nicht rein, sondern enthält noch Salpeter und Chlorkalium, weshalb er beim Glühen letzteres und kohlensaures Kali nebst kohligem Rückstand hinterläßt. Der bittere Stoff hat eine braune Farbe und einen sehr bitteren Geschmack. In Alkohol ist er leicht, in Aether schwerlöslich, und wird nicht von Barytwasser, Alaun oder Metallsalzen gefällt. Mit Alaun und Alkali giebt er einen gelben Niederschlag; Eisenvitriol färbt die Auflösung tiefer. Von Galläpfelinfusion wird er stark gefällt. --- Bei dieser Untersuchung fehlt ein Bestandtheil des Fruchtsaftes, der in der Pharmacie unter dem Namen Elaterium album angewendet wurde und Stärke ist, die sich aus dem frisch ausgepreßten Saft, bisweilen rein, bisweilen durch wirksame Bestandtheile aus dem Safte verunreinigt, absetzte. Das aus letzterem eingekochte Extrakt wurde dagegen Elaterium nigrum genannt.

Paris hat ebenfalls den Saft dieser Frucht untersucht, aber mit ganz verschiedenen Resultaten. Er fand, daß Alkohol von 0,817 aus dem daraus bereiteten Extrakt 12 Proc. auszieht und sich dadurch grün färbt. Aus der nach Abdampfung des Alkohols zurückbleibenden grünen Masse zieht kochendes Wasser eine sehr geringe Menge eines äußerst bitteren Stoffs aus, wobei sich das Wasser braungelb färbt. Der im Wasser unlösliche Theil ist ein weiches, grünes Harz, in Alkohol mit grüner Farbe auflöslich und daraus durch Wasser fällbar; diese Auflösung riecht ekelhaft, schmeckt aber schwach. Von Alkali wird es aufgelöst und daraus durch Säuren gefällt. Eine sehr geringe Menge davon (<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Gran) purgirt sehr heftig. Paris glaubt, dals die drastischen Wirkungen von Elaterium nigrum ausschließlich diesem Harz angehören, und nennt es deshalb *Elatin*. Die relative Menge von Harz und in Wasser löslichem, bitterem Stoff wurde nicht bestimmt, aber es ergab sich durch Versuche, dals letzterer keine purgirende Eigenschaft habe. Außerdem fand er in dem in Alkohol unlöslichen Theil vom Elaterium nigrum: Stärke, wie sie nach dem Kochen mit Wasser wird und von Jod blau werdend, 28, Extraktivstoff, ohne alle purgirende Wirkung, 26, Pflanzeneiweiß 5,0, beim Auspressen oder Einkochen eingemengte Pflanzenfaser 25, Wasser 4,0.

Myristica Moschata. Die Muscatnuß enthält, nach der Analyse von Bonastre: ein fettes, butterartiges Oel (p. 404.) 31,6, flüchtiges Oel (p. 489.) 6,0, Stärke 2,4, Gummi 1,2, freie Säure 0,8, Holzfaser 54,0, (Verlust 4,0).

Myrtus Pimenta. Der Nelkenpfeffer ist von Bonastre untersucht worden, welcher Schale und Kerne einzeln analysirte. In der Kälte zieht Alkohol aus der Schale, außer Gerbstoff, ein grünes Oel, oder vielleicht richtiger ein grünes, weiches Harz aus, das sich beim Abdampfen des Alkohols absetzt. Kochender Alkohol zieht hierauf, außer noch etwas grünem Harz, ein festes fettes Oel aus, das sich beim Erkalten in gelblichen Flocken abscheidet. Das grüne, weiche Harz hat den eigenen, brennenden, aromatischen Geschmack des Pfeffers und riecht etwas nelkenartig, aber zugleich ranzig. Nach Bonastre, welcher dasselbe grünes Oel nennt, enthält es das Aroma des Pfeffers. Da diese Substanz aus Nelkenpfeffer ausgezogen wurde, welcher noch das flüchtige Oel enthielt, so ist es einleuchtend, daß sie ein Gemenge von diesem, von Harz, von fettem Oel und vielleicht von Blattgrün war, die von Bonastre nich. von einander getrennt wurden. Der im Alkohol aufgelöste Gerbstoff färbt die Eisensalze grün und fällt den Brechweinstein. Die mit Alkohol ausgezogenen Schalen schwellen in Ammoniak zu ihrem mehrfachen Volum auf, während das Alkali eine braune, in

braunen Flocken sich niederschlagende Materie auszieht; und werden sie zuerst mit Wasser und hernach im Kochen mit einer schwachen Kalilauge extrabirt, so scheidet Salzsäure aus dieser Auflösung eine braune, gallertartige Substanz ab, die vielleicht, durch Extraktabsatz gefärbte, Gallertsäure ist. Daß der Nelkenpfeffer bei der Destillation ein flüchtiges Oel giebt, ist bekannt. Bonastre analysirte die Kerne vom Nelkenpfeffer nach derselben Methode, und hat hiernach folgende Resultate aufgestellt:

	Schalen.	Kerae,
Flüchtiges Oel	10,0	5,0
Grünes weiches Harz	8,0	2,5
Festes fettes Oel	9,0	3,2
Gerbstoffhaltiges Extrakt	11,4	39,8
Gummi	3,0	7,2
Braune gallertartige, in Alkali aufgelöste	•	•
Materie	4,0	8,8
Harzartige Substanz	1,2	1,2
Zuckerhaltiges Extrakt (aus dem Decoct)	3,0	8,0
Aepfelsäure und Galläpfelsäure	6,0	11,6
Pflanzenfaser	50,0	16,0
Salzhaltige Asche	2,8	1,9
Feuchtigkeit	3,5	3,0
Verlust	1,7	1,8

Diese Untersuchung ist indessen nichts weniger als zuverlässig, denn das flüchtige Oel ist nach einem besonders vorgenommenen Versuche bestimmt, und war bei der analysirten Portion nicht abgeschieden, so daß viel davon in dem weichen Harz enthalten ist. Das Decoct von der mit Alkohol extrahirten Masse ließ außerdem sehr viel in Alkohol Lösliches im Extrakt zurück, was nicht hätte geschehen dürfen.

Oryza sativa. Der Reis ist von Braconnot untersucht worden, welcher fand a) im Carolina-Reis: ranziges, farbloses, talgartiges fettes Oel 0,13, nichtkrystallisirenden Zucker 0,29, Gummi 0,71, Stärke 85,07, Pflanzenleim 3,60, Pflanzenfaser 4,8, Spur von Essigsäure, nebst Kali- und Kalksalzen mit einer Pflanzensäure, mit Phosphorsäure und Salzsäure; phosphorsauren Kalk 0,4, Wasser 5,0. b) Im piemontesischen Reis: ranziges Oel 0,25, nichtkrystallisirenden Zucker 0,05, Gummi 0,10, Stärke 83,8, Pflanzenleim 3,6, Pflanzenfaser 4,8, phosphorsauren Kalk 0,4, Spur von Salzen; Wasser 7,0.

Paullinia sorbilis. Die Frucht davon wird zusammengelegt und in größere, ungefähr pfundschwere Stücke zusammengeknetet, die unter dem Namen Guaraná im brasilianischen Drogueriehandel vorkommen und als adstringirendes Heilmittel gebraucht werden. Ich erwähne dieser Substanz hier aus dem Grunde, weil The od. Martius darin neuerlich eine vegetabilische Salzbasis gefunden hat, die er Guaranin nennt. Diesen Stoff erhält man, wenn man Guarana in Pulver mit 4 Kakhydrat mengt und mit Alkohol auszieht. Von der Auflösung wird der größte Theil abdestillirt, wobei sich ein grünes, butterartiges, fettes Oel abscheidet, und der filtrirte Rückstand eingetrocknet, worauf man die trockne Masse in einem sich dazu eignenden Gefäße sublimirt. Das erste Sublimat ist gelblich, aber das hierauf kommende bildet einen weißen, federartigen Anflug, wobei die Masse einen eigenen, durchdringenden Geruch verbreitet. Das Guaranin ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol leichtlöslich; die Auflösung hat einen bitteren Geschmack, färbt die Rosentinktur schwach grün, reagirt kaum merklich auf Lackmus- und Rhabarber-Papier, und beim Abdampfen schiefst die Base wieder en. Es schmilzt mit Schwefel und mit Phosphor zusammen. Die Verbindung ist braun, und Wasser zieht die Salzbase wieder aus. Auch mit Jod verbindet sie sich. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird das Guaranin theils verflüchtigt, theils zersetzt. Es wurden keine Salze damit hervorgebracht. Mit Campher und mit fetten Oelen läßt es sich mit Hülfe der Wärme verbinden. Die Verbindung mit Campher krystallisirt; die mit fettem Oel ist theils krystallinisch, theils salbenartig. Die Auflösung von Guaranin wird von Galläpfeltinktur gefällt. Man sieht, daß dieser Stoff noch einer näheren Untersuchung bedarf.

Phaseolus communis. Die gemeinen Bohnen enthalten, nach der Analyse von Einhof, 25 Proc. Wasser, und die getrockneten enthalten: Stärke 35,94, Pflanzenleim, durch etwas Stärke, Pflanzenfaser und sauren phosphorsauren Kalk verunreinigt, 20,81, Pflanzeneiweils 1,35, bitteres Extrakt 3,41, Gummi, mit phosphorsaurem Kali und Chlorkalium, 19,37, stärkeartige Faser 11,07, äußere Häute 7,5, (Verlust 0,55). Werden die zerstoßenen Bohnen mit Wasser angerührt, so wird dieses milchicht und setzt bald Stärke ab; die übrige Flüssigkeit ist unklar und giebt nach einigen Stunden einen neuen Absatz, der Pflanzenleim ist, wobei sie aber nicht klar wird, was selbst nicht beim Erhitzen geschieht, wobei sich indessen eine Menge einer käseartigen Masse coagulirt, die ein Gemenge von Pflanzenleim und Eiweiß ist, in dem eben angeführten Resultat der Analyse bloß als Pflanzenleim berechnet. Die davon getrennte Flüssigkeit ist schleimig und unklar; nach dem Abdampfen bis zum Extrakt zieht Alkohol den bitteren Extraktivstoff aus; aus dem Rückstande löst Wasser Gummi auf, und läßt den Theil des ersten Coagulums zurück, der durch die Schleimigkeit der Flüssigkeit sich abzusetzen verhindert wurde, und in der Analyse als Pflanzeneiweiß aufgenommen ist. Braconnot, welcher ebenfalls die Bohnen analysirt hat, fand sie zusammengesetzt aus: Stärke 42,34, Pflanzenleim (Braconnot's Legumine, siehe Pisum sativum) 18,2, stickstoffhaltige, gummiähnliche, durch Gerbstoff fällbare Substanz 5,36, Gallertsäure 1,5, gelbes Fett 0,7, Zucker 0,2, phosphorsauren und kohlensauren Kalk, phosphorsaures Kali 1,0, stärkeartige Faser 0.7, Schalen 7.0, Wasser 23. Die Schalen enthielten: Pflanzenfaser 4,6, Gallertsäure 1,23, in Wasser löslichen Stoff, Stärke und Pflanzenleim 1,17.

Phellandrium aquaticum. Der Saamen vom Wasserfenchel ist von Herz analysirt worden. Nach ihm enthält er: ein blaßgelbes, flüchtiges Oel, von durchdringendem und scharfem Geruche 0,5, weiches Harz, wie Copaivabalsam, 8,33, hartes Harz 2,81, Extraktivstoff 3,65, eigene Modification davon 0,2, Gummi 3,33. Das Uebrige, 81,38, ist Pflanzenfaser und Wasser. Beim Verbrennen fand sich in der Asche kohlensanres Kali, Chlorkalium, Talkerde, Thonerde, Kieselerde und Eisenoxyd.

Piper Cubeba. Die Cubeben enthalten nach der Analyse von Vauquelin: ein farbloses (nach Baumé grünes) flüchtiges Oel, welches gewürzhaft, campherartig und wärmend, nicht bitter, schmeckt, schwach aromatisch riecht, auf Wasser schwimmt und sich in der Luft verdickt, ohne an Geruch zu verlieren; aus dem, bei der Destillation der Cubeben entstandenen Decoct erhält man nach dem Abdampfen und Behandeln mit Alkohol einen in Alkohol löslichen, gelben Extraktivstoff, der essigsaures, apfelsaures, phosphorsaures Kali, Chlorkalium und Talkerde enthält, und bei dessen Wiederauflösung etwas Harz von scharfem Geschmack zurückbleibt. Der in Alkohol nicht auflösliche Theil des Decocts wird von Wasser aufgelöst. Bleizucker schlägt aus dieser Auflösung äpfelsaures Blei, und Bleiessig einen gelben Farbstoff nieder, welcher, nach der Trennung vom Bleioxyde, durch Schwefelsäure zuerst rosenfarben, und dann beim Erwärmen violett wird. Die gefällte und durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen eine stickstofffreie, unangenehm riechende Materie, die in wasserhaltigem Alkohol auflöslich und durch Galläpfelinfusion fällbar ist. Werden dagegen die Cubeben, ohne vorher gegangenes Kochen mit Wasser, mit Alkohol behandelt, so hinterläßt dieser nach dem Abdampfen ein grünes, flüssiges, im Geruch und Geschmack dem Copaivabalsam ähnliches Harz, worin Vauquelin die Wirksamkeit der Cubeben suchen zu müssen glaubt. Dieses Harz ist indessen eine Verbindung von Harz und flüchtigem, und vielleicht dabei noch mit fettem Oel.

Piper longum. Nach der Analyse von Dulong d'Astafort enthält der lange Pfeffer: flüchtiges Oel, einen krystallisirenden Stoff, nämlich Piperin (wovon unten ein Näheres); ein festes, fettes Oel, vielleicht richtiger ein weiches Harz, von brennendem Geschmack; einen Extraktivstoff, welcher, wie der aus den Cubeben, von Gall-

### .882 Schwarzer und weißer Pfeffer. Piperin.

äpfelinfusion gefällt wird, aber Stickstoff enthält; ein gefärbtes Gummi, Stärke, viel Pflanzenschleim, äpfelsaure und einige andere Salze.

Piper nigrum. Die unreifen Beeren bilden den schwarzen, und die reifen den weißen, von den äußeren Schalen befreiten Pfeffer. Letzterer ist mit gleichen Resultaten von Pelletier und von Poutet analysirt worden, und enthält dieselben Bestandtheile, wie der lange Die beißende Schärfe des Pfeffers hängt nicht Pfeffer. bloß von dem flüchtigen Oel ab, sondern hauptsächlich von dem weichen Harz oder natürlichen Balsam, der sich durch Alkohol ausziehen läßt: denn dieses weiche Harz hat die dem destillirten Oel mangelnde Schärfe des Pfeffers. Es ist grün, bei wenigen Graden über 0° flüssig, und in Alkohol, Aether und Alkali leicht auflöslich. Wasser nimmt viel davon auf, wenn es noch mit den übrigen Bestandtheilen des Pfeffers gemischt ist. Der Pfeffer enthält einen krystallisirenden, zuerst von Oersted entdeckten Bestandtheil, das Piperin. Es wird aus dem Pfeffer, zugleich mit dem scharfen Harz, durch Alkohol ausgezogen, und kann aus dieser Auflösung durch langsames Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Am besten erhält man dasselbe indessen nach der Vorschrift von Poutet; man zieht nämlich weißen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 aus und destillirt die Auflösung zum Extrakt ab. Dieses vermischt man mit einer Auflösung von kaustischem Kali, welches das Harz auflöst und ein grünes Pulver zurückläßt, das man gut mit Wasser auswäscht, darauf in Alkohol von 0,833 auflöst und diese Auflösung freiwillig verdunsten läßt. Die Krystalle bedürfen, um recht weiß erhalten zu werden, bisweilen einer wiederholten Kry-Aus dem schwarzen Pfeffer erhält man das stallisation. Piperin schwieriger farblos. Es krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen; im reinen Zustande ist es geschmack- und geruchlos, und zeigt weder saure, noch alkalische Reaction; es schmilzt bei + 100°, enthält keinen Stickstoff, giebt daher bei der Destillation kein Ammoniak, und besteht, nach der Analyse

von Göbel, aus Kohlenstoff 80,95, Wasserstoff 8,13 und Sauerstoff 10,92. In kaltem Wasser löst es sich nicht, und in kochendem nur wenig auf, woraus es beim Erkalten niederfällt. Von Alkohol, wird es leicht, und noch bedeutend leichter von kochendem aufgelöst. Von Wasser wird die Auflösung gefällt. Es ist in 100 Theilen kalten Aethers auflöslich. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst, von verdünnten Säuren aber nicht angegriffen. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst es mit dunkelblutrother Farbe auf, und Wasser schlägt es darans, wie es scheint, unverändert nieder. Von Salpetersäure wird es grüngelb, rothgelb und zuletzt roth; beim Erwärmen wird es aufgelöst und in Oxalsäure und Welter's Bitterstoff verwandelt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst dasselbe mit dunkelgelber, concentrirte Essigsäure ohne Farbe auf; sowohl durch Abdampfen als Verdünnen setzt es sich wieder ab. Von Alkalien wird es nicht aufgelöst. --- Das Piperin ist als ein Mittel gegen intermittirende Fieber gerühmt worden.

Pisum sativum. Die Erbsen sind von Einhof analysirt worden. Ich habe schon (pag. 378.) einen Theil der Analysen angeführt, auf welche Weise nämlich Stärke, Pflanzenleim und Eiweiß von einander getrennt werden. Aus der von diesen befreiten und zum Extrakt abgedampften Flüssigkeit, löst Alkohol ein braunes Gemenge von Zucker und Extraktivstoff auf, und läßt Gummi und phosphorsauren Kalk zurück. Das Gummi wird von Wasser aufgelöst und schmeckt dann ganz wie Erbsensuppe. Die relative Menge der Bestandtheile war: Stärke 32,45, PHanzenleim 14,56, Eiweils 1,72, Zucker und Extraktivstoff 2,11, Gummi 6,37, phosphorsaurer Kalk 0,29, stärkeartige Faser, durch Kochen in Wasser fast gänzlich zu Kleister löslich, nebst Erbsenhülsen, 21,88, Wasser 14,06, (Verlust 6,56). Außerdem gaben die Erbsen 3 Proc. Asche, die aus kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium, phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde, kohlensaurer Kalkerde, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestand.

#### Erbsen.

Wenn die Erbsen im Keimen begriffen sind, so findet man sie kurz zuvor mit einer Menge Flüssigkeit angefüllt, wodurch ihr Volum verdoppelt ist. Einhof preßte diese Flüssigkeit aus und fand sie zusammengesetzt aus 87,29 Theilen Wasser, 10,76 süßsem Extrakt, 1,25 Gummi, 0,70 aufgelöstem Pflanzeneiweiß.

In den Erbsenschoten, während sie noch grün sind, so wie sie oft gekocht und gegessen werden, fand er: grünes Satzmehl 0,57, Stärke 2,34, im Safte lösliches Pflanzeneiweils 0,46, sülses Extrakt 5,00, Pflanzenfaser 8,96, sauren phosphorsauren Kalk 0,01, Wasser 81,25 (Verlust 1,31). --- Die letzte analytische Arbeit über die Erbsen ist von Braconnot, der sie zusammengesetzt fand aus: Stärke 42,58, Pflanzenleim 18,4, gummiartige Materie, die Stickstoff enthält, von Galläpfelinfusion gefällt wird und in Alkohol unlöslich ist, 8,00, nicht krystallisirenden Zucker mit einer geringen Menge von braunem Extrakt, 2,00, Gallertsäure, durch Stärke verunreinigt, 4,00, Blattgrün 1,2, stärkeartige Faser 1,06, kohlensauren Kalk 0,07, phosphorsauren Kalk, mit Kalisalz von Phosphorsäure und einer Pflanzensäure, 1,93, Erbsenschalen 8,26. - In diesen Erbsenschalen war enthalten: Pflanzenfaser 5,36, Gallertsäure 1,33, in Wasser löslicher Stoff, Stärke, Pflanzenleim 1,17. - 100 Theile Erbsen verloren beim Trocknen 12,5 Theile. - Sowohl Einhof als Braconnot haben den Gehalt an Gerbstoff in den Erbsenschalen übersehen, in Folge dessen sie beim Kochen in rostigen eisernen Gefäfsen schwarz werden.

Braconnot untersuchte bei dieser Gelegenheit den Pflanzenleim der Hülsenfrüchte näher und fand Mehreres mit Einhof übereinstimmend, aber auch wesentliche Verschiedenheiten, so daß diese Angaben die Entscheidung eines Dritten erfordern. Die Versuche von Braconnot waren beim Druck der ersten Abtheilung der organischen Chemie noch nicht bekannt, ich will daher seine Beschreibung vom Pflanzenleim der Hülsenfrüchte, den er passend Legumin nennt, hier anführen. Er fand, daß dieser Pflanzenleim nicht aus dem Wasser, woraus sich die Stärke

abgesetzt hat, abgeschieden und nicht wie Pflanzeneiweiß coagulirt wird, sondern daß er sich allmählich beim Abdampfen auf die Oberfläche der Flüssigkeit in schleimigen durchscheinenden Häuten absetzt. Durch lange Ruhe fällt ein Theil nieder; dieser ist grüngrau und röthet nicht Er löst sich nicht in Alkohol das Lackmuspapier. auf, welcher nur Blattgrün daraus aufnimmt; nach dem Auskochen mit Alkohol gleicht er der Stärke, und beim Trocknen wird er halbdurchsichtig und weiß. In sehr verdünnten vegetabilischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Aepfelsäure, löst er sich auf; dagegen wird er, sowohl aus diesen, als auch aus andern Auflösungen, durch Mineralsäuren niedergeschlagen, und der Niederschlag ist eine Verbindung mit der Säure, löst sich beim Kochen auf und gelatinirt beim Erkalten. Die gefällte, saure Verbindung ist in Wasser ganz unauflöslich und gleicht gekochter Stärke. Dagegen wird er von concentrirten Säuren zu einer steifen, kleisterartigen Masse aufgelöst, die von Wasser zersetzt wird. Lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird er zersetzt und veranlaßt die Entstehung von denselben Substanzen, wie Fleisch, wovon weiter unten. Mit Salpetersäure verhält er sich wie Pflanzenleim. Die Auflösung dieses Pflanzenleims in einer Pflanzensäure wird nicht von Alkohol zerfällt. Von reinen und kohlensauren, und selbst sehr verdünnten, Alkalien wird er sehr leicht aufgelöst. Auch Kalk- und Barytwasser lösen ihn auf, und die Auflösung schäumt wie Seifenwasser. Beim Kochen derselben bildet sich ein Coagulum, und kommt eine Säure hinzu, die mit der Erde ein schwerlösliches Salz bildet, wie z. B. Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, so fällt sogleich eine unlösliche Verbindung mit dem Erdsalz nieder; diels ist die Ursache, wie auch schon Einhof zeigte, warum die Hülsenfrüchte beim Kochen in Quellwasser niemals sich weich kochen; denn der Gyps und kohlensaure Kalk verbinden sich mit dem Pflanzenleim. - Mit Jod scheint er in der Kälte eine lösliche Verbindung zu geben, erhitzt man aber das Gemische, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der

beim Trocknen seine Farbe behält. In Alkohol und Wasser ist er nicht löslich, aber leicht in Ammoniak und ohne Farbe; von Säuren wird er wieder gelb gefällt. Von Stärke wird er blau. Bei etwas über + 100° kann das Jod, mit Zurücklassung des Pflanzenleims, sublimirt werden. - Braconnot glaubt gefunden zu haben, daß er basisch genug sei, um die blaue Farbe von geröthetem Lackmuspapier wiederherzustellen. Er fällt den Pflanzenleim durch Salpetersäure, wäscht ihn aus, löst ihn in kohlensaurem Ammoniak auf, verdunstet das überschüssige Alkali, fällt mit Alkohol, und dieser kleisterartige Niederschlag, den er für reines Legumin hält, reagirt alkalisch. Es ist indessen klar, daß wenn er nicht eine Verbindung von Pflanzenleim mit Ammoniak wäre, er schon beim Abdampfen, ohne Mitwirkung des Alkohols, sich abgeschieden hätte. Braconnot nimmt darin weniger Stickstoff als im Eiweils an; er enthält außerdem Schwefel. - Aus diesen Angaben findet man, daß das Legumin von Braconnot ein Mittelding zwischen Pflanzenleim und Pflanzeneiweils ist. Von ersterem unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, und von letzterem durch die Leichtlöslichkeit in kohlensauren Alkalien. Uebrigens fand Braconnot, daß es durch Sublimat aus nicht sauren Auflösungen, und auch durch Galläpfelinfusion gefällt werde.

Prunus armeniaca, Cerasus, domestica. Bérard hat die Zusammensetzung mehrer fleischiger und saftiger Früchte untersucht. Mehrere Prunusarten gaben folgende Resultate:

			Flei	schi	ge I	[rüc]	hte.			ł	887
Wasser	Kalk	Aepfelsäure	Pflanzeneiweiß	Pflanzenfaser	Gummi	Zucker	Farbstoff	Harziges Blattgrün		Bastandtheile	
90,31	80,0	1,07	0,41	3,01	4,22	0,63	I	0,27	unreife.	Aprikosen.	-
80,24	90,06	1,10	0,93	1,21	4,85	11,61	I	I	reife.	osen.	_
74,57	Spur	0,45	0,45	1,26	5,53	17,71	ł	0,03	upreife.	Reine Claude.	- ``
71,10	Spur	0,56	0,28	1,11	2,06	24,81	I	80,0	reife.	Claude.	_
88,28	0,14	1,75	0,21	2,44	6,01	1,12	nicht bestimmt	0,05	unreife.	Kirschen.	-
74,85	0,10	2,01	0,57	1,12	3,23	18,12	estimmt	l	reife.	chen.	
89,39	sehr ge	2,70	0,76	3,61	4,10	Spur	1	0,04	unreife.	F	-
89,39 84,49 74,87	sehr geringe Quantität.	2,03	0,34	2,53	4,47	6,64	I	0,03	reifere.	Pfirsiche.	
74,87	antitāt.	1,80	0,17	1,86	5,12	16,48	0,10	1	reife.		

Zu diesen Bestandtheilen ist noch Gallertsäure und äpfelsaures Kali, in nicht unbedeutender Menge, zu rechnen, welches die Ursache ist, daß nach dem Genusse z. B. von Kirschen, der Urin, nach der Bemerkung von Wöhler, alkalisch wird. — Früchte, die wohl näher untersucht zu werden verdienten, sind: die Beeren von Prunus Padus und P. spinosa (Schlehen), wegen ihres großen Gerbstoffgehalts, neben den übrigen Bestandtheilen der Prunusarten. Die Beeren vom ersteren enthalten, nach Scheele, Citronensäure, fast ohne Aepfelsäure.

Pyrus Cydonia. Ueber den Schleim der Quittenkerne siehe p. 324. Sie sind im Uebrigen nicht analysirt.

Pyrus communis und Malus. Die Aepfel und Birnen sind ebenfalls von Bérard analysirt. Sie enthalten ganz dieselben Bestandtheile, wie die eben erwähnten Prunusarten. Folgendes ist die Angabe von einer vergleichenden Untersuchung von reifen Birnen, wobei die Zahlen in der ersten Columne für die frisch gebrochene Frucht, und in der zweiten für eine gilt, die schon einige Zeit gelegen und dabei, durch Umwandlung des Sauerstoffgases der Luft in Kohlensäuregas, 0,77 Procent Kohlenstoff verloren hat; die dritte enthält das Resultat von einer sogenannten morschen, d. h. braun, musartig gewordenen Birn von derselben Art, die von 100 Theilen an Gewicht bis zu 76,85 abgenommen hatte, was die analysirte Quantität beträgt.

Bestandtheile.	Reif u. frisch.	Aufbewahrt,	Morsch.
Harziges Blattgrün	0,08	0,01	0,04
Zucker	6,45	11,52	8,77
Gummi	3,17	2,07	2,62
Pflanzenfaser	3,80	2,19	1,85
Pflanzeneiweils	0,08	0,21	0,23
Aepfelsäur <del>e</del>	0,11	0,08	0,61
Kalk	0,03	0,04	Spur
Wasser	86,28	83,88	62,72

Nach einer Angabe sollen die Aepfel und Birnen Stärke enthalten; aber kein Theil davon giebt mit Jod Blau. — Die Ursache des verschiedenen Geschmacks der Früchte

# Granatäpfel. Kreuzdornbeeren. Stachelbeeren. 889

liegt, außer in den ungleichen Proportionen zwischen Säure, Zucker und Gummi, in einem eigenen aromatischen, vielleicht flüchtigen Stoff, von dem die Analyse bis jetzt noch keine Rechenschaft geben konnte. Uebrigens vermißt man in Bérard's Analysen Gerbstoff, der sich doch oft durch das Schwärzen der Messer beim Zerschneiden von Aepfeln oder Birnen zu erkennen giebt. Auch fehlt dabei die Gallertsäure, die in allen diesen Früchten enthalten ist, so wie äpfelsaures Kali.

In Beziehung auf die chemischen Erscheinungen beim Reifen der Früchte, auf den Einfluß der Luft dabei und die Veränderung der Bestandtheile, verweise ich übrigens auf pag. 208.

Punica Granatum. Die Schale der Granatäpfel wird in der Medicin gebraucht. Nach der Analyse von Reuß enthält sie: Gerbstoff 27,8, Harz 0,9, Extraktivstoff 21,8, Gummi 34,2, Gerbstoffabsatz 10,2, (Verlust 5,1); Spur von Galläpfelsäure.

Rhamnus catharticus. Die Kreuzdornbeeren sind von Vogel untersucht worden. Der ausgepreßte und bis zum Extrakt abgedampfte Saft pflegt Saftgrün genannt zu werden. Er enthält einen grünen extraktartigen Farbstoff, der in Alkohol und Wasser leicht auflöslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen unauflöslich ist. Durch Gährung des Saftes wird er purpurroth. Außerdem enthält der Saft Gummi, Zucker und eine stickstoffhaltige Materie.

Ribes Grossularia, nigrum, rubrum. Die Stachelbeeren sind von Bérard analysirt. Man hat allen Grund anzunehmen, daß die Johannisbeeren eine ähnliche Zusammensetzung haben, aber in veränderten Verhältnissen, z. B. mehr Säure in den rothen und einen eigenen aromatischen Stoff in den schwarzen, der zugleich in der ganzen Pflanze verbreitet ist.

Die Stachelbeeren enthalten:	Unreife.	Reife.
Harziges Blattgrün	0,03	
Zucker	0,52	6,24
Gummi	1,36	0,78
Pflanzeneiweils	1,07	0,86

	Unreife.	Reife.
Aepfelsäure	1,80	2,41
Citronensäure	0,12	0,31
Kalk	0,24	0,29
Pflanzenfaser, die Kerne mit inbegriffen	8,45	8,01
Wasser	86,41	81,10

Ricinus communis. Die Ricinuskerne sind von Geiger untersucht. Er fand auf 69,09 Theile Kerne, 23,82 Theile Schale. Diese Quantität von Schale enthält: braunes, fast geschmackloses Harz, mit etwas bitterem Extrakt, 1,91, Gummi 1,91, Pflanzenfaser 20,00. Die Kerne enthalten auf 69,09 Theile: fettes Oel (pag. 398.) 46,19, Gummi 2.40, Pflanzeneiweils 0,5, Stärke mit Pflanzenfaser 20.0. Wasser 7.09. - Bei dieser Analyse kann man bemerken, daß die Ricinuskerne mit Wasser Pflanzenmilch geben, dass diese Pflanzeneiweiß oder einen anderen ihm entsprechenden Körper voraussetzt, welcher die Milchkügelchen bildet, der aber bei der Analyse fehlt. Man braucht, nach Soubeiran, nur eine Emulsion von gelinde und kalt ausgepreßten Kernen zu machen, sie durch Kochen zu coaguliren, und das Oel durch Alkohol auszuziehen, um eine bedeutende Portion Pflanzeneiweils zu bekommen. Dasselbe scheint bei Geiger's Analyse in coagulirtem Zustand zu der Pflanzenfaser gerechnet zu sein.

Rubus chamaemorus u. idaeus. Nach Scheele enthalten die Moltebeeren und Himbeeren Aepfelsäure und Citronensäure ungefähr in gleicher Menge. Ihre übrigen Bestandtheile sind: Zucker, Gummi, Pflanzeneiweiß, Gallertsäure, einige Salze von Kalk und Kali, und Wasser.

Sambucus nigra. Die Hollunderbeeren enthalten, nach Scheele, Aepfelsäure, ohne Einmengung von Citronensäure; außerdem Zucker, Gummi, den unbekannten, schweißtreibenden Bestandtheil der Blüthen, und einen rothen Farbstoff, der von Alkali blau, und von noch mehr grün wird.

Secale cereale. Nach der Analyse von Einhof besteht der Roggen aus: Saamenhülse 24,2, Mehl 65,6, Wasser 10,2. In dem Mehle fand er: Stärke 61,07, Pflanzenzenleim 9,48, Pflanzeneiweiß 3,28, nicht krystallisirenden Zucker 3,28, Gummi 11,09, Pflanzenfaser 6,38, unbestimmte Säure (und Verlust) 5,62. Ich erwähnte schon pag. 375., wie mehrere dieser Bestandtheile getrennt werden. Das Roggenmehl enthält außerdem mehrere Salze, hauptsächlich phosphorsaure Kalkerde und Talkerde.

Mutterkorn (Secale cornation) wird ein krankhaftes Product des Roggens genannt, welches in neuerer Zeit in der Heilkunde, besonders in der Geburtshülfe, sehr empfohlen worden ist. Nach der Analyse von Vauquelin enthält es: ein rothgelbes, weiches Harz, das scharf und hintennach wie Fischthran schmeckt; ein weifses, mildes Oel, das sowohl durch Auspressen, als auch durch Kochen des mit Alkohol ausgezogenen Mutterkorns erhalten wird, wobei es auf dem Decoct schwimmt; einen in Wasser, aber nicht in Alkohol löslichen violetten Farbstoff, der sich mit rothgelber Farbe auf in Alaun gebeitzte Seide und Wolle befestigt; in Menge eine ebenfalls nicht in Alkohol, aber in Wasser lösliche, stickstoffhaltige Substanz, die durch Galläpfelinfusion gefällt wird und durch die schnell eintretende Fäulnifs, wobei sie wie faule Fische riecht, mit thierischen Stoffen Aehnlichkeit hat. Das Mutterkorn enthält weder Stärke noch Zucker, aber eine freie Säure, die Phosphorsäure zu sein scheint. Pettenkofer fand, daß das Mutterkorn mit wasserhaltigem Alkohol eine rothbraune Tinktur bildete, aus der sich, nach Abdestillirung des größten Theils vom Alkohol, 18,75 Proc. eines weichen, grünen Wachses absetzen, das bei + 100° schmilzt und nach dem Verbrennen eine saure Kohle hinterläßt, die also Phosphorsäure zu enthalten scheint. Die vom Wachs befreite Flüssigkeit giebt ein braunes, durchsichtiges, bitter-säuerliches Extrakt, welches sich bei + 809 weich erhält und in der Luft schnell feucht wird. Nach einigen Tagen zeigten sich darin viele, kleine kubische Krystalle, von denen er vermuthete, daß sie ein phosphorsaures Morphinsalz sein könnten, was jedoch nicht bewiesen wurde. Wasser, womit das durch Alkohol extrahirte Mutterkorn behandelt wird, giebt 10,4 Proc. eines 57 III.

### 892 Ignatiusbohne. Tamarinden. Tanghinia madag.

bitteren, braunen Extraktes, welches Farbstoff und den faulenden Stoff enthält.

Strychnos Ignatii und Nux vomica enthalten, nach Pelletier und Caventou: grünes, butterartiges Fett, Wachs, igasursaures Strychnin, gelben, extraktartigen Farbstoff, viel Gummi, Pflanzenschleim, etwas Stärke und Pflanzenfaser. In der Ignatiusbohne beträgt der Strychningehalt 1,2 Proc., aber in den Krähenaugen nur 0,4; dagegen enthalten letztere viel mehr gelbes Extrakt und Fett.

Tamarindus indica. Das Mark (Pulpa) von dieser Frucht hat Vauquelin analysirt, welcher darin fand: Zucker 12,5, Gummi 4,7, Gallertsäure 6,2, Aepfelsäure 0,4, Citronensäure 9,4, Weinsäure 1,5, saures weinsaures Kali 3,2, Pflanzenfaser 36,5, Wasser 36,5, (Ueberschuß 5,6). — Scheele fand im Tamarindenmark keine Citronensäure, sondern nur Weinsäure.

Tanghinia madagascariensis. Die giftigen Mandeln von diesem Baum sind von Henry d. j. und Olivier untersucht worden. Nach ihnen erhält man daraus durch Pressen ein mildes, fettes, bei + 10° erstarrendes Oel, Aus dem Rückstande zieht Aether einen eigenen krystallisirenden Stoff aus, den sie Tanghine nennen und der beim Abdampfen des Aethers anschiefst. Er ist in Alkohol von 0,815 auflöslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der Flüssigkeit in durchsichtigen, glänzenden Schuppen, die in der Luft verwittern und undurchsichtig werden. In Wasser ist er nicht auflöslich. Er hat einen äußerst brennenden Geschmack, der zuerst bitter ist und hernach ein Gefühl von Zusammenschnürung des Schlundes bewirkt. Beim gelinden Erhitzen schmilzt er und gleicht dann einem gelben Harze. Er enthält keinen Stickstoff, ist weder sauer noch basisch, und verbindet sich weder mit Säuren noch Alkalien. Innerlich genommen, wirkt er wie ein kräftiges Gift. - Aus der mit Aether behandelten Masse zieht Alkohol eine zähe, braune, schwach bittere Substanz aus, die freie Säure enthält, von Säuren grün, und von Alkalien braun wird. Sie enthält

keinen Stickstoff, und giebt, in concentrirter Anflösung, mit Säuren blaugrüne Niederschläge. Alkali, (Ammoniak ausgenommen), und alkalische Erden schlagen eine braune Masse nieder. — Die Früchte enthalten ferner viel Pflanzeneiweiß, etwas Gummi, und Spuren von Eisen und Kalk.

Theobroma Cacao. Die Cacaobohnen enthalten, außer fettem Oel und Pflanzeneiweiß, nach Schrader, einen eigenen Extraktivstoff, der mit dem des Kaffe's sehr viel Analogie hat, aber rothbraun ist; er fällt, wie der vom Kaffe, die Eisensalze mit grüner Farbe.

Triticum hybernum, spelta, monococcon, dicoccon. Wir besitzen mehrere Untersuchungen vom Waizen. Unser gewöhnlicher Waizen, T. hybernum, gemengt mit T. turgidum, enthält nach folgenden, von Vauquelin angestellten Untersuchungen mit mehreren Sorten Waizenmehl:

Waizenmehl-Sorien.	Wasser.	P <b>fa</b> nzenleim.	Stärke.	Zucker.	Gammi.	Kloie.	Samme.	Wasser
Französischer Waizen	10,0	10,96	71,49	4,72	3,32	_	100,49	50.3
Sogen. harter Waizen								
von Odessa	12,0	14,55	56,50	8,48	4,90	2,3	98,73	51,2
Weicher Waisen von							1	
_ Odessa	10,0	12,00	62,00	7,56	5,80	1,2	98,42	54,8
Dieselbe Art	8,0	12,10	70,84	4,90	4,60		100,41	37.4
Dieselbe Art	12,0	7,30	72,00	5,42	3,30	_	100.02	37,2
Pariser Bäckermehl	10,0	10,20	72,80	4,20	2,80	<u> </u>	100,00	40,6
Waizenmehl für öffent-				· ·	l'			μ,
liche Stiftungen (bes-								
seres)	8,0	10,30	71,20	4,80	3,60	<u> </u>	97,90	37,8
Desgleichen (geringeres)	12,0	9,02	67,78	4,80	4,60	2,0	100,21	37,8
	•			4	•	•	, ,	

Bemerkenswerth ist die größere Reichhaltigkeit an Zucker beim Mehle von Odessa, vor dem französischen. Was hier Pflanzenleim genannt wird, ist Beccaria's Gluten oder Kleber, d. h. ein Gemenge von Pflanzenleim und -Eiweiß. Das Gummi ist nicht ganz von gleicher Natur, wie das gewöhnliche; es ist braun, hält Stickstoff, giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern

57 \*

Oxalsäure und Bitterstoff. Es enthält außerdem sauren phosphorsauren Kalk. Die letzte Columne oder das Knetungswasser bedeutet die Menge von Wasser, womit das Mehl einen richtigen Teig giebt. Seine Menge steht gewöhnlich zu der des Pflanzenleims im Verhältniß. Der harte Waizen von Odessa weicht hiervon ab, wovon die Ursache darin liegt, daß in diesem Mehle die Stärke, statt wie gewöhnlich ein feines Pulver zu sein, kleine durchsichtige, gestoßenem Gummi ähnliche Körner bildet, und also eine geringere Menge Wassers aufnimmt.

T. monococcon ist von Zenneck untersucht. Das ungesiebte Mehl gab: Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß 16,334, Stärke 64,838, Gummi, Zucker und Extraktivstoff 11,347, Hülsen 7,481. Das gesiebte gab: Pflanzenleim und Eiweiß 15,536, Stärke 76,459, Zucker, Gummi und Extrakt 7,198, Hülsen 0,807. — Es ist nicht wohl einzusehen, wohin beim Sieben so viel Pflanzenleim, Eiweiß und extraktive Stoffe gekommen sind.

T. spelta, analysirt von Vogel, gab, auf 100 Th. feinsten Mehls: feuchten und weichen Pflanzenleim mit Eiweiß 22,5, Stärke 74,0, Zucker 5,5, (Ueberschuß 2).

Der Waizen giebt sehr wenig Asche, nämlich nur 0,15 Proc., die, nach Henry, phosphorsaure Salze mit Ueberschuß von Säure und mit Natron, Kalkerde und Tälkerde zu Basen, enthält. Keine oder nur geringe Spuren von Schwefelsäure.

Brand im Waizen hat mit dem Rost der Gerste große Aehnlichkeit. Er enthält, nach Fourcroy und Vauquelin: ein grünes, butterartiges, scharfes und stinkendes Oel 33,4, eine in Wasser und nicht in Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz, die von Galläpfelinfusion und den meisten Metallsalzen gefällt wird, 25,0, eine unlösliche, pulvrige, schwarze, kohlige Materie 20,0, und dabei saure phosphorsaure Kalk- und Ammoniak-Talkerde.

Vaccinium Myrtillus. Die Heidelbeeren enthalten, nach Scheele, ein Gemenge von Aepfelsäure und Citronensäure. Ihr Saft enthält außerdem: Zucker, Gummi, Gellertsäure, wenig Pflanzoneiweiß, so daß der Saft we-

### Preiselb. Sabadills. Saubohne. Traubensaft. 895

niger als andere Beerensäfte zu gähren geneigt ist; und vorzüglich in der Schale enthalten die Beeren in Menge einen blauen Farbstoff, der von Säuren roth, von kohlensauren Alkalien grün, und von kaustischen braun oder braungelb wird. Er zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei der Verdauung nicht zerstört zu werd en, und daher sowohl die Excremente blau oder schwarblau zu färben, als auch in den Urin überzug ehen.

Vaccinium Oxycoccus und Vitis idaea. Die Moosbeeren und Preiselbeeren enhalten, nach Scheele, Citronensäure, fast ganz ohne Aepfelsäure. Im Uebrigen ist ihre Zusammensetzung nicht untersucht.

• Veratrum Sabadilla. Der Sabadillsaamen enthält, nach der Analyse von Meißsner: talgartiges Fett 0,43, Wachs 0,10, fettes Oel 24,20, in Aether löaliches Harz 1,45, in Aether unlösliches Harz 8,43, Veratrin 0,58, bitteren Extraktivstoff, mit einer nicht bestimmten Säure, 5,97, zuckerartiges Extrakt 0,65, Gummi 4,82, stickstoffhaltige Substanz, mit Kalisalzen, 1,11, Pflanzenschleim, mit oxalsaurem Kalk, 1,06, durch Kali ausgezogenen Extraktabsatz 24,14, Pflanzenfaser 20,56, Wasser 6,40. — Nach Pelletier und Caventou ist das Veratrin darin mit Galläpfelsäure verbunden, und das Oel entbält, wie pag. 445. angeführt ist, Sabadillsäure. Die Asche besteht fast nur aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, mit einer Spur von Kali und Kieselerde.

Vicia Faba. Die Saubohne hat Einhof analysirt und enthält nach ihm: Stärke 34,17, Pflanzenleim 10,86, Pflanzeneiweiß 0,81, Extrakt, von bitterem, etwas säuerlichem Geschmack und zuckerhaltig, 3,54, Gammi 4,61, stärkeartige Faser 15,89, phosphorsaure Kalkerde u. Talkerde 0,98, äulsere Schale 10,05, Wasser 15,63 (Verlast 3,46). Die Schalen enthalten viel Gerbstoff, weshalb die Bohnen beim Kochen in rostigen Gefäßen dunkler worden.

Vitis vinifera. Der saure Saft der unreifen Trauben enthält, nach Scheele, keine andere Säure, als Weinsäure, womit auch Braconnot, gegen Proust, übereinstimmt. In dem Safte der reifen Trauben ist, nach Bérard, enthalten: riechender Stoff, Traubenzucker, Gummi, Pflanzeneiweiß, Aepfelsäure und äpfelsaurer Kalk, Weinstein und weinsaurer Kalk, und freie Weinsäure.

Viscum album. Die Mistel enthält in allen ihren Theilen einen eigenen zähen und klebrigen Stoff, welchen man Vogelleim genannt hat, und den man aus der Rinde und den grünen Theilen durch mechanische Mittel abscheiden kann, indem man z. B. den Saft aus diesen oder den Beeren auspreist und die schleimige Flüssigkeit in Wasser malaxirt, wobei der Vogelleim als eine weiße, undurchsichtige Masse an den Fingern haftet und sie zusammenklebt. Man erhält ihn auch aus den getrockneten Mistelbeeren, die von Henry untersucht worden sind, wenn man dieselben zu wiederholten Malen mit Aether behandelt. Der Aether löst zuerst grünes Wachs und Vogelleim, und darauf jedesmal einen reineren Vogelleim anf, der nach dem Abdestilliren des Aethers farblos zurückbleibt. - Nach dieser Behandlung mit Aether zieht Alkohol einen braunen, in Wasser löslichen Extraktivstoff auf, der nach Misteln riecht und von Bleiessig gefällt wird. Die mit Alkohol behandelten Beeren schwellen in Wasser sehr bedeutend auf: dasselbe nimmt daraus ein Gummi auf, während es einen unlöslichen Pflanzenschleim ablöst und aufquillt, der sich schwer mechanisch aus der Auflösung wegbringen läßt. Letztere hinterläßt, vom Schleime abfiltrirt, ein zähes, dem arabischen ähnliches Gummi, das mit Salpetersäure Schleimsäure giebt, aber nicht, wie jenes, von Bleiessig und kieselsaurem Kali gefällt wird. - Außerdem enthalten diese Beeren Pflanzenfaser und pflanzensaure Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde und Eisen. - Der Vogelleim ist eigentlich als eine Art klebrigen, nicht trocknenden Harzes zu betrachten, in welchem Falle er einem zusammengeschmolzenen Gemenge von Talg und Colophon ähnlich ist. Er ist in Aether und Salpeteräther, nicht aber in Essigäther auflöslich, der nur Wachs und Blattgrün daraus aufnimmt. Kochender Alkohol löst wenig oder nichts davon auf, zieht aber Wachs aus, weshalb er sich beim Erkalten trübt. Auch in Terpenthin-, Rosmarin- und Stein-Oel ist er auflöslich. Von kaustischem Alkali wird er in der Wärme aufgenommen, und diese Verbindung ist in Alkohol löslich. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure und in ein gestehendes Fett. Verdünnte Säuren wirken nicht daranf. Der Vogelleim ist beständig klebrig und so zähe, daß kleine Vögel, die sich anf die damit bestrichenen Stöcke setzen, mit den Fülsen kleben bleiben, woher er seinen Namen hat.

Zea Mais. Nach der Analyse von Gorham enthält der Mais: Stärke 77,0, Zein (pag. 377., Note) 3,00, Pflanzeneiweiß 2,5, Zucker 1,45, Extraktivstoff 0,80, Gummi 1,75, Kalksalze von Schwefelsäure und Phosphorsäure 1,5, Pflanzenfaser 3,00, Wasser 9,0. Bizio, der ihn ebenfalls analysirte, fand: Stärke 80,92, Zein 3,025, Pflanzeneiweiß 2,498, Zucker 0,895, Extraktivstoff 1,092, gummiartige Substanz 2,283, Pflanzenfaser 8,71, Salze, freie Essigsäure und Verlust 0,076. — Nach Bizio hat das Zein, außer den übrigen Achnlichkeiten mit Pflanzenleim, auch noch die, bei der Destillation Ammoniak zu geben, daher es also eine wirkliche Species von Pflanzenleim ausmacht. Gorham behauptete, es enthalte keinen Stickstoff.

# Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe.

. Ich habe schon früher erwähnt, daß die Zusammensetzung organischer Producte von der Beschaffenheit ist, daß, sobald sie von dem Organ, worin sie gebildet wurden, getrennt sind, und sie der Einwirkung anderer Stoffe, selbst nur der der Luft, des Wassers und Lichts, ausgesetzt werden, ihre Elemente in die Arten von Verbindungen zurückzugehen streben, welche in der unorganischen Natur vorkommen, und wodurch sie allmählich der Masse von unorganischen Stoffen zurückgegeben werden, aus denen sie die lebenden Körper aufgenommen und zuweilen stufenweise in Verbindungen von immer verwickelter, und weniger beständiger Natur gebracht haben. ---Ein jedes mit ihnen in Berührung kommende Reagens disponirt die Elemente zu Verbindungen in ungleichen Verhältnissen, wobei bisweilen eines oder mehrere derselben die Eigenschaft haben, sich mit diesem Reagens zu verbinden. So haben wir z. B. gesehen, daß durch Einwirkung der Salzbasen auf Oele, Säuren gebildet werden, welche diese Salzbasen sättigen. Wenn Schwefelsäure die Zusammensetzung vom Indigblau verändert, so vereinigt sich die Säure chemisch mit dem veränderten Farbstoff. Aber in anderen Fällen ist keine solche Kraft wirkend: wenn z. B. Salpetersäure Pflanzenstoffe zersetzt, so wird auch die Salpetersäure zerstört, und durch das Spiel der Affinitäten entstehen nun eigene Verbindungen, deren Natur, wie wir weiter unten sehen werden, auf der Anzahl von Elementen des Pflanzenstoffs und den Proportionen zwischen denselben beruht. - In anderen Fällen bedarf das organische Product, sur anfangenden Zerstö-

# Producte v. d. Zerstörung der Pflanzenstoffe. 899

rung, keiner fremden Einwirkung, wie diels besonders mit organischen Flüssigkeiten der Fall ist, und wieder in anderen Fällen beruht die Zersetzung auf einem bis jetzt noch geheimen und unerforschten Einfluß von festen Körpern, wie die Einwirkung der Hefe auf Zuckerauflösungen, und die einiger Platinverbindungen auf Alkohol. In der Einrichtung der organischen Natur ist Alles so sicher abgemessen, daß sich Massen von organisch verbundenen Elementen nicht anhäufen, sondern es fangen, sobald das Leben verloschen ist, die organischen Bande zwischen den Elementen sich zu lösen an, und ihre endliche vollkommene Auflösung wird durch alle auf der Erdoberfläche gewöhnlich vorgehende Prozesse befördert und vollendet, so daß der Fälle, wo ein todter organischer Körper dieser Auflösung entgeht, nur höchst wenige sind und selten für einen längeren Zeitraum gelten, wenn auch die Kunst ihr Möglichstes für eine solche Bewahrung gethan hat. Was endlich die Prozesse in der todten Natur unzerstört ließen, das wird von neu aufkeimendem Leben verbraucht, welches sich die Ueberreste von dem vorhergegangenen aneignet.

In dem Vorhergehenden habe ich nicht überall die Geschichte von den Verbindungen der organischen Körper mit anderen, von der Beschreibung ihrer Zersetzung durch gewisse Reagentien bestimmt trennen können, welche letztere oft ein so wesentlicher Character ist, daß er bei der Beschreibung eines Stoffes, nicht ohne eine Unordnung zu veranlassen, fehlen dürfte. In allen solchen Fällen babe ich sie daher auch angeführt, wie z. B. die Seifenbildung durch die Oele, das sächsische Blau vom Indigo. Außer einer allgemeinen Uebersicht der verschiedenen Arten, wie organische Stoffe unter verschiedenen Umständen zersetzt werden, bleibt mir daher hier noch übrig, eine beschränkte Anzahl von Zersetzungsproducten zu beschreiben, die vorher noch nicht abgehandelt wurden.

Die verschiedenen, hier zu beschreibenden Zerstörungsarten sind: 1) durch den Einfluß der Salzbilder, Säuren, Salzbasen und einiger Salze; 2) durch Gährung

# 900 Wirkung von Chlor auf Pflanzenstoffe.

und Fäulniß, und '3) durch Einwirkung der Wärme bei der trocknen Destillation und Verbrennung.

L Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Salzbilder, Säuren, Salzbasen und einige Salze.

#### . A. Durch Einwirkung von Salzbildern.

Die Eigenschaft der Salzbilder, bei Gegenwart von Körpern, die zum Sauerstoff große Verwandtschaft haben, das Wasser auf eine solche Weise zu zersetzen, daß sich der Salzbilder mit dem Wasserstoff verbindet, während der Sauerstoff von dem andern Körper gebunden wird, übt auf einen großen Theil von Pflanzenstoffen einen sehr mächtigen Einfluß aus, der indessen bei weitem nicht so genau studirt worden ist, als die ähnlich beschaffene Wirkung der Salpetersäure. Man hat sich darauf beschränkt, das Chlor zur Zerstörung von Riech- und Farbstoffen anzuwenden, aber auch hierbei hat man noch nicht untersucht, was für neue Verbindungen entstehen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß in solchen Fällen die Elemente nur in binäre Verbindungen, d. h. als Kohlensäure, Wasser und Chlorwasserstoffsäure, zusammentreten und getrennt werden, sondern die dabei gebildete Chlorwasserstoffsäure, und bisweilen auch Chlor, verbinden sich mit dem oder den farblosen, durch Zerstörung des Farbstoffs entstandenen Producten. Bei manchen Körpern bringt das Chlor dieselbe Wirkung wie die Salpetersäure hervor, und auf andere wieder wirkt es bei gewöhnlicher Lufttemperatur und bei Gegenwart von Wasser gar nicht; kurz die Producte vom Einfluß der Salzbilder bei der Zerstörung von Pflanzenstoffen stehen noch als ein Gegenstand künftiger Untersuchungen da.

#### B. Durch Einwirkung von Säuren.

Die Wirkung der Säuren zerfällt in zwei Arten, a) in Oxydation auf Kosten der Säure, und b) in Umsetzung der Elemente der Pflanzenstoffe zur Bildung von solchen Stoffen, die sich mit den Säuren verbinden können. Schwefelsäure übt diese beiden Wirkungen ats; Salpetersäure meist die erstere; Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure nur die letztere.

1. Schwefelsäure. Ich erwähnte schon oben, wie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus Gummi und Stärke Traubenzucker entsteht, und ich werde mich hier nur bei den Wirkungen der concentrirten Säure aufhalten.

Unterschwefelsäuren. Ein großer Theil von Pflanzenstoffen wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, ohne dals sie die Säure im ersten Augenblick zu verändern scheint, aber die meisten werden dabei mehr oder weniger braun gefärbt, und einige werden gans schwarz, wie verkohlt. Bei dieser Einwirkung wird die Schwefelsäure theilweise zersetzt, aber bei gewöhnlicher Temperatur selten weiter als bis zu Unterschwefelsäure reducirt, die sich dabei mit einem Product von der Zersetzung vereinigt, und zwar auf eine solche Weise, daß sie nun einer ganz neuen Säure gleicht, welcher ein grofser Theil der Eigenschaften der Unterschwefelsäure mangeln, die mit den Basen Salze bildet, ohne daß der hinzugekommene organische Stoff ausgeschieden wird, sondern diesen Salzen so bestimmte Charactere ertheilt, daß sie mit den reinen unterschwefelsauren nicht zu verwechseln sind. Man kennt noch nicht lange diese Art von Verbindungen, auf die zuerst von Sertürner aufmerksam gemacht worden ist, welcher in der, nach der Operation der Aetherbildung zurückbleibenden Schwefelsäure eine aus Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Säure entdeckte, die mit Kalkerde und Bleioxyd auflösliche Salze gab, und daher nicht als Schwefelsäure anzusehen war. Braconnot fand nachher eine ähnliche Säure, die sich bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser, bei der Zuckerbereitung, bildet (pag. 347.), und in Verbindung mit Kalkerde in dem Syrup zurückbleibt, aus dem der Zucker anschielst. Faraday fand eine dritte durch Einwirkung von Schwefelsäure auf

# 902 Wirkung der Schwefelsäure auf Pflanzenstoffe.

Naphthalin, woyon weiter unten, und künftig werden wir gewiß mit noch mehreren ähnlichen bekannt werden. Nach der bis jetzt gesammelten Erfahrung scheint es ausgemacht zu sein, daß der Körper, welcher sich mit der Unterschwefelseure verbindet, von verschiedenen Pflanzenstoffen von verschiedener Zusammensetzung sein, und es also sehr viele solcher Sänren geben kann. Im Allgemeinen nimmt man an, daß es nur die Unterschwefelsäure ist, welche diese Verbindungen hervorbringt, was man aber wohl mehr aus der Auflöslichkeit der Salze, die Baryterde, Kalkerde und Bleigwyd zur Base haben, als aus einem scharfen analytischen Regultat schloß; man hat aber auch in der Sättigungscapacität der neuen Säure einen guten Leitfaden, dadurch nämlich, daß die neutralen unterschwefelsauren Salze mit alkalischer Basis im Glühen schweflichtsaures Gas geben, während dagegen die schwefelsauren höchstens die Base durch die reducirende Wirkung des eingemischten organischen Stoffes mit Schwefel verbunden zurücklassen. Daß es übnigens denen der Unterschwefelsäure analoge Verbindungen mit Schwefelsäure giebt, habe ich schon oben, bei Beschreibung der Wirkung der Schwefelsäure auf Indigo (pag. 707.) gezeigt, so wie auch, daß die Löslichkeit der damit, gebildeten Salze in Wasser keineswegs dieselbe ist, wie die der entsprechenden reinen schwefelsauren Salze. - Wir kennen gegenwärtig nur vier Verbindungen von Unterschwefelsäure mit organischen Stoffen, nämlich 1) die mit löslichem Indigblau, die ich schon angeführt habe, 2) die mit Schwefelsäure und Holz gebildete, 3) die von Schwefelsäure mit Alkohol, und 4) die von Schwefelsäure mit Naphthalin\*). Ich werde hier die mit Holz gebildeten abhandeln, und die beiden letzteren erst bei Beschreibung der Stoffe, auf deren Kosten sie gebildet werden.

<sup>\*)</sup> Hierher kann auch noch eine Säure gerechnet werden, welche man, nach Chevreul, durch Auflösung von Stearin oder Elain in concentritter Schwefelsäure erhält und die Chevreul Acide sulfoedipique nannt. Sie ist noch nicht mäher untersucht.

Die Säure von Holz, Braconnot's Avide vegetosulfurique, erhält man nach ihm bei der Zuckerbereis tung aus Sägespähnen oder leinenen Lumpen, wenn man das verdünnte und gekochte saure Gemische mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, wobei die Schwefelsäure ausgefällt wird, filtrirt und durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei befreit. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann mit Alkohol behandelt, welcher Gummi abscheidet und die freie Säure nebst dem Zucker auflöst. Der Alkohol wird wieder abgedampft und der zürückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, wovon die Säure; mit Hinterlassung des Zuckers, aufgenommen wird. Die Aether-Auflösung ist gelb und lässt nach dem Verdampfen des Aethers eine fast ungefärbte, scherf saure, fast ätzende Säure zurück, welche die Zähne stark angreift, nicht krystallisirt erhalten werden kann und aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Bei einer + 20° übersteigenden Temperatur fängt sie an braun zu werden. Noch etwas vor + 100° zersetzt sie sich, schwärzt wich und die Flüssigkeit setzt dann beim Verdünnen eine kohlige Substanz ab, enthält freie Schwefelsäure und fällt die Barytsalze, Bei einer Temperatur über + 100° zersetzt sie sich mit starker Entwickelung von schweflichtsaurem Gas. Diese Säure giebt mit allen Basen leicht auflösliche Salze. Sie fällt weder Chlorbaryum noch basisch essigsaures Bleioxyd, und mit Bleioxyd oder Baryterde gesättigt, giebt sie leicht auflösliche, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze. Ihre Salze sind meistens zerfließlich und in Alkohol unlöslich. Die Salze mit alkalischer Base geben, beim gelinden Erhitzen in Destillationsgefäßen, schweflichte Säure, und lassen ein mit Kohle gemengtes neutrales Salz zurück. Aus diesem letzteren Umstand scheint zu folgen, daß diese Säure Unterschwefelsäure enthält.

Eine Nomenclatur für diese Säuren ist bis jetzt noch nicht möglich. Man hat versucht, die eben erwähnte Holzschwefelsäure zu nennen; richtiger wäre Holzunterschwefelsäure.

### 904 Wirkung d. Schwefelsäure auf Pflanzenstoffe.

Gerbstoff. Wenn concentrirte Schwefelsäure bei einer etwas erhöhten Temperatur auf Pflanzenstoffe wirkt, so wird sie zu schweflichter Säure reducirt, nach welcher das Gemenge bald zu riechen anfängt; zuletzt entwickelt sich dieselbe in Gasform, die Masse verdickt und schwärzt sich, was fortfährt, bis das Ganze das Ansehen von Kohle hat. Hierbei bilden sich nun Producte, die von ziemlich verschiedenartigen Pflanzenstoffen, mehr von gleichartiger Natur ausfallen, indem sie sich mehr der Einfachheit der unorganischen Zusammensetzung nähern. Hatchett, der das Verhalten hierbei zuerst untersuchte, fand, daß durch diese Behandlung von sehr vielen Stoffen eine in Wasser und Alkohol, lösliche Substanz entstehe, die, nach dem Ausziehen aus der unlöslichen kohligen Masse, die Leimauflösung fälk, deshalb mit dem Gerbetoff verglichen und künstlicher Gerbstoff genannt worden ist. Er erhielt denselben aus Leinöl, Talg, Campher, Terpenthin (sowohl aus dessen Harz, als Oel), aus Mastix, Elemi, Benzoë, Copal, Copaiva-, Tolu- und Peru-Balsam, Asa foetida, Bernstein. - Von Wachs und Gummi wurde wenig erhalten, und Drachenblut, Gummigutt, Weibrauch, Myrrhe, Ammoniakgummi, Guajak, Cautschuck, Manna, Lakriz, Gummi, Zucker und im Allgemeinen solche Stoffe, die mit Salpetersäure viel Oxalsäure bilden, gaben nichts davon. Zur Bildung dieses Gerbstoffs löste er 1 Th. der Pflanzensubstanz in 4,8 Th. Schwefelsäure auf, liefs das Gemische einige Tage stehen und erhitzte es dann gelinde, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelte. Es blieb nun eine kohlige Masse, aus der Wasser die freie Säure, nicht aber den Gerbstoff auszog. Sie wurde gut mit Wasser ausgewaschen und darauf mit Alkohol übergossen, welcher den Gerbstoff auflöste und eine kohlige Masse zurückließ. Da Wasser nachher den Gerbstoff auflösen kann, denselben aber nicht aus der kohligen Masse auszieht, so scheint die Mitwirkung des Alkohols zu seiner völligen Bildung nothwendig zu sein. - Die Auflösung in Alkohol ist dunkelbraun, fast schwarz und giebt eine extraktartige, schwarzbraune Substanz von folgenden Eigenschaften: sie schmeckt zusammenziehende riecht schwach nach gebranntem Zucker, giebt bei der Destillation keine Blausäure und kein Ammoniak und ist mit brauner Farbe in Wasser auflöslich. Die Auflösung giebt mit Zinn- und Bleioxyd-Salzen braune Niederschläge. Der durch Behandlung von Campher mit Schwefelsäure erhaltene Gerbstoff fällt auch Chlorcalcium und schwefelsaures Eisenoxyd mit brauner Farbe. In einer Auflösung von Leim bildet er einen braunen, wenig zähen, in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag, und Häute kann er gerben, wiewohl nur schwer. Von concentritter Schwefelsäure wird er verkohlt und zerstört, und von Salpetersäure in eine andere Art von künstlichem Gerbstoff vers wandelt, dessen ich bei den Einwirkungen der Salpétersäure erwähnen werde.

Die kohlige Masse, welche bei diesen Versuchen. nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol, übrig bleibt. ist nicht reine Kohle, sondern enthält von den Bestandtheilen der Schwefelsäure, und ihr Gewicht übersteigt bedeutend den Kohlenstoffgehalt des zerstörten Pflanzenstoffs, selbst nachdem sie durch Glühen in einem verschlossenen Gefäße von aller Feuchtigkeit befreit worden ist. Hierbei entwickelt sich schweflichtsaures und Schwefelwasserstoff-Gas, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, brenzliches Oel und etwas Wasser, und die zurückbleibende Kohle enthält noch Schwefel, und zwar, nach Chevreul, noch so viel, als zur Bildung von 5 bis 6 Proc. Schwefelsäure vom Gewicht der Kohle nöthig ist. Eine Auflösung von Kali zieht aus der kohligen Masse einen braunen Stoff aus, ohne daß aber dabei die Kohle ihren Schwefelgehalt verliert, der also darin nicht als Schwefelsäure enthalten zu Chevreul fand, daß diese Kohle (von sein scheint. Campher gewonnen) nach langem Auswaschen das Lackmuspapier röthete, und nach einiger Zeit selbst sauer zu schmecken anfing.

2. Fast eben so wie Schwefelsäure wirken Phosphorsäure und concentrirte Chlorwasserstoff-

# 900 Einwirkung d. Salpeters. auf Pflanzenstoffe.

säure; die Producte ihrer Rinwirkung sind aber nicht so, wie die der Schwefelsäure, untersucht worden.

3. Salpetersäure. Die Einwirkung dieser Säure auf Pflanzenstoffe ist weit stärker, als die anderer Säuren, und die Producte davon mannigfaltiger. Die Pflanzenstoffe und diese Säuren zersetzen sich gegenseitig, indem Kohlensäuregas und Stickstoffoxydgas, und nicht selten Cyanwasserstoffsäure mit Aufbrausen entweichen. Die hierbei in der Auflösung zurückbleibenden Stoffe sind verschieden, theils nach ungleich lange fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure, und theils nach der ungleichen Zusammensetzung der zerstörten Substanz. Von dem größten Theile der Stoffe wird hierbei Okalsäure hervorgebracht; Aepfelsäure im Anfange der Operation von einigen; andere, wie z. B. arabisches Gummi, Campher, Kork, bilden damit ganz eigenthümliche Säuren; Harze, Oele und sehr kohlenstoffreiche Materien erzeugen theils harzartige Verbindungen, theils einen eigenen, besonders merkwürdigen Gerbstoff; und stickstoffhaltige Materien bilden, außer einigen der eben genannten Stoffe, bittere, krystallinische Substanzen; mit Kork entsteht eine Art von Wachs, mit Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß entsteht, außer andern Stoffen, ein gelbes, talgartiges Fett. - Ich werde hier diese Producte einzeln abhandeln.

a) Säuren. Ich habe schon im ersten Theile dieses Werkes bei der Oxalsäure und Aepfelsäure angeführt, daß sie Producte von der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker sind. Die Aepfelsäure bildet sich zu Anfang der Operation, wird dann zerstört, und es entsteht daraus Oxalsäure; und läßt man, nachdem diese herauskrystallisirt ist, Salpetersäure noch weiter auf die Mutterlauge wirken, bis daß ein farbloser, dicker Syrup entstanden ist, so hat man eine sehr saure Masse, die sowohl Salpetersäure als Oxalsäure und zugleich einen Stoff enthält, welcher die syrupartige Beschaffenheit bewirkt, den man aber noch gar nicht kennt.

Bei der Schleimsäure habe ich auch schon an dem-

selben Orte die Einwirkung der Salpetersäure auf arabisches Gummi und Milchzucker beschrieben.

Eigene Säure von Stärke. Durch Behandlung von 1 Th. Stärke mit 6 Th. Salpetersäure von 1,295 spec. Gew. und 2 Th. Wasser in einem Destillationsgefäße und zuletzt Abdestilliren der Masse bis zur völligen Verkohlung des Rückstandes, erhielt Tünnermann im Destillate eine krystallisirende, der Bernsteinsäure etwas ähnliche Säure. Diese Säure wurde durch Sättigung des Destillates mit Alkali, Fällung der Auflösung mit Bleizucker und Zersetzung des gefällten Bleisalzes durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Man erhält ungefähr 1 Proc. vom Gewicht der Stärke. Diese Säure bildet farblose, theils strahlige, theils blättrige Krystalle, und beim langsamen Anschießen abgestumpfte sechsseitige Pyramiden oder rhomboidale Tafeln, und hat einen angenehmen sauren Geschmack. Sie schmilzt leicht, verliert Wasser und wird trocken, worauf sie sich bei verstärkter Hitze sublimirt und einen geringen, hellgrauen, nicht sauren Rückstand läßt, der sich bei jeder erneuerten Sublimation der Säure bildet. Die krystallisirte Säure ist in 20 Th. kalten und 3 bis 4 Th. kochenden Wassers auflöslich. Beim Erwärmen wird sie von Salpetersäure zersetzt. Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze. Das Kalisalz schiefst in vierseitigen, zugespitzten Prismen von etwas bitterem, salzigem Geschmack an; in trockner Luft verwittert es, und bei feuchtem Wetter wird es feucht. Erhitzt verknistert es. schmilzt dann und verkohlt sich zuletzt. Das Natronsalz schiefst in Prismen an, ist schwerer auflöslich und schmeckt bitterer. Das Ammoniaksalz schießt in nadelförmigen, völlig neutralen, leicht auflöslichen Krystallen an. Selbst durch das gelindeste Erhitzen wird die Auflösung durch anfangende Zersetzung braun. Die Säure fällt nicht die concentrirten Auflösungen von Kalkerde oder Baryterde, aber das Kalisalz bewirkt in einer Auflösung von Chlorcalcium einen weißen Niederschlag, der indessen bei hinreichendem Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Das Kalisalz giebt mit schwefelsaurem Eisen-58

III.

oxydul einen hellgelben, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen pomeranzenrothen, in freier Säure leichtlöslichen Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd färbt sich mit dem Kalisalz grün und setzt einen krystallinischen, grünen Niederschlag ab. Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze geben weiße Niederschläge, Quecksilberoxydsalze erst nach einer Weile eine schwache Trübung.

Camphersäure wird gebildet, wenn Campher in einem Destillationsgefäße mit 7 Th. Salpetersäure von 1,25 behandelt wird, und man die übergegangene Säure und den sublimirten Campher so oft wieder in die Retorte zurückbringt, als noch die ölartige Verbindung von Campher und Salpetersäure (pag. 504.) auf der Flüssigkeit schwimmt, oder im Allgemeinen, so lange sich noch durch Einwirkung der Salpetersäure Stickstoffoxydgas entwickelt. Beim Erkalten der Salpetersäure krystallisirt die Säure, die durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren zu reinigen ist. Man erhält sie meist in kleinen, blättrigen oder zuweilen nadelförmigen Krystallen; sie ist farblos, schmeckt anfangs wenig, darauf sauer und zuletzt bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, aber beim gelinden Erhitzen riecht sie erst campberartig und nachher zugleich scharf und stechend. Bei + 37°,5 raucht sie und bei + 63° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch wird; bei stärkerer Hitze sublimirt sich zuerst ein Theil Säure unverändert, dann färbt sich die geschmolzene Masse immer mehr, bläht sich und giebt ein wenig saures, brenzlich riechendes Wasser und brenzliches Oel und hinterläßt Kohle; aber noch bis zuletzt enthalten die Destillationsproducte Camphersäure. Nach Versuchen von Brandes lösen 100 Th. Wasser bei + 96°,12 Th. Säure auf, bei  $+90^{\circ} = 10,13$ , bei  $+82^{\circ},5 = 5,29$ , bei  $+62^{\circ},5$ = 4,29, bei + 50° = 2,46, bei + 37°,5 = 1,63, bei + 25° = 1,46, bei + 12°,5 = 1,13. In Alkohol ist sie dagegen weit leichter auflöslich, wovon 100 Th. bei  $+ 62^{\circ}, 5 = 121$ Th. Säure auflösen, und worin noch bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 106 und 115 Th. auflöslich sind:

100 Th. Aether von + 8°,75 Temperatur lösen 65 Th. Camphersäure auf. Auch in erbitztem Terpenthinöl ist diese Säure auflöslich, der größste Theil krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. - Nach einer Analyse von Brandes würde diese Säure aus 61,341 Kohlenstoff, 5,618 Wasserstoff und 33,041 Sauerstoff bestehen. Dieses Resultat nähert sich ziemlich dem Verhältniß von 10 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff: indessen ist es, in Folge der Art, wodurch es erhalten wurde, nicht völlig zuverlässig. Aus den von Brandes mit camphersaurem Kali, Natron, Bleioxyd und Silberoxyd angestellten Analysen, scheint die Sättigungscapacität der Camphersäure gegen 8,33 zu sein, was nahe mit 1 von dem durch die Analyse gefundenen Sauerstoffgehalt übereinkommt. Die auflöslichen Salze der Camphersäure schmekken im Allgemeinen bitter und etwas gewürzhaft; stärkere Säuren schlagen aus ihren Auflösungen die Säure nieder, In fester Form werden sie bei der trockenen Destillation. mit Hinterlassung von Kohle, zerstört, während Wasser und brenzliches Oel überdestilliren. In offenem Feuer verbrennen sie mit blauer oder zuweilen auch rötblicher Flamme. Das Kalisalz ist sehr leicht auflöslich, schießt schwer und in kleinen Krystallen aus einer syrupdicken Flüssigkeit an, und bildet Gruppen von zusammengewachsenen feinen Nadeln, die in der Luft feucht werden. Es schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, wird darauf trokken und zuletzt bei stärkerer Hitze zerstört. Das Natronsalz ist noch schwerer krystallisirt zu erhalten, bildet dann blumenkohlähnliche Auswüchse, und wird in der Luft stark und schnell feucht. 100 Th. wasserfreien Alkohols lösen, bei + 8°, 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Th. Salz auf. Das Ammoniaksalz ist leicht auflöslich, zerfliefslich, krystallisirt schwer in feinen Nadeln, wird beim Abdampfen sauer, weshalb die Base, wonn man es neutral haben will, nachher wieder ersetzt werden muß. Beim Erhitzen zersetzt es sich zum Theil, zum Theil sublimirt es sich. Das Barytsalz schiefst in feinen Nadeln oder Blättern an. Bei + 19° lösen 100 Th. Wassers 55<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Th. Salz auf. Das 58 \*

### Korksäure.

Strontiansals schiefst in feinen Blättchen an und ist noch leichter auflöslich. Das Kalksalz krystallisirt in großen, geschoben vierseitigen Prismen; es ist in 5 Th. kalten und in noch viel weniger kochenden Wassers auflöslich. Es enthält 37,5 Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff das Achtfache von dem der Base ist. Das Talkerdesalz ist leicht auflöslich; es krystallisirt in großen, . vierseitigen Prismen, mit 2 breiteren Flächen, und mit 2 Flächen zugespitzt, und wird in der Luft feucht. Es brancht zur Auflösung 61 Th. kalten Wassers und ungefähr 50 Th. kalten wasserfreien Alkohols. Das Manganoxydulsalz ist leicht auflöslich und schiefst in feinen Blättchen an. Das Eisenoxydsalz bildet einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag. Das Nickelsalz ist schwerauflöslich und grün. Die Salze von Zink-, Blei-, Zinn- und Silberoxyd, so wie das Quecksilberoxydulsalz, bilden weiße Niederschläge. Das Kupferoxydsalz ist ein grüner Niederschlag, der beim langsamen Erhitzen zuerst blau, dann wieder grün, zuletzt schwarz und zersetzt wird. Das Uranoxydsalz ist unauflöslich, gelb. Das Platinoxydsalz gelb, schwerlöslich. - Die Camphersäure ist 1785 von Kosegarten entdeckt worden. Die vollständigsten Untersuchungen darüber sind von Bucholz und Brandes.

Korksäure. Diese Säure erhält man, wenn 1 Th. geraspelter oder fein zerschnittener Kork (oder Rinde von anderen Bäumen, leinene Lumpen oder Papier) in einer Retorte mit 6 Th. Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht übergossen und damit so lange digerirt wird, als sich noch Stickstoffoxydgas entwickelt, während man die übergegangene Säure immer wieder in die Retorte zurückgiefst. Die Masse schwillt auf, wird weiß und löst sich nach und nach auf, und es scheidet sich ein wachsartiges Fett in geschmolzenem Zustand auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit in eine Porzellanschale ausgegossen und im Wasserbade oder bei sehr gelinder Wärme, und unter beständigem Umrühren, zur Consistenz von dünnem Honig abgedampft,

wobei die überschüssige Salpetersäure großentheils verjagt wird. Die Masse wird hierauf mit einer großen Menge, kochenden Wassers vermischt und damit eine Weile digerirt. Hierbei scheidet sich eine wachsartige, auf der Flüssigkeit schwimmende und eine holzartige, niederfallende Substanz ab. Die erkaltete Auflösung wird filtrirt und im Wasserbade so weit abgedampft, bis sie beim Erkalten pulverförmige, weiße Korksäure abzusetzen anfängt. Zugleich bilden sich Krystalle von Oxalsäure. Die pulverförmige Säure wird in wenig kochendem Wasser aufgelöst, sogleich filtrirt und die Säure beim Erkalten sich absetzen gelassen. Nach Brandes soll man sie nun in kaustischem Ammoniak auflösen, um etwas oxalsauren Kalk abzuscheiden, und darauf durch eine andere Säure wieder niederschlagen. Vollkommen rein möchte sie wohl nur durch Sublimation erhalten werden. - Die Korksäure bildet, so wie sie aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten wird, ein weißes, erdiges Pulver, das schwach sauer schmeckt, Lackmus röthet, sich nicht in der Luft verändert, bei + 54° schmilzt und bei + 52° zu einer krystallinischen Masse gestehet. Stärker erhitzt, sublimirt sie sich mit einem dicken, stechenden Rauch, der sich zu langen Nadeln condensirt, und hinterläßt ein wenig Kohle. Wird die krystallisirte Säure in kochendem Wasser aufgelöst, so schlägt sie sich daraus wieder pulverförmig nieder. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, wovon sie, nach Brandes, 100 Th. bei + 9° und 86 Th. bei + 12° braucht. Dagegen wird sie bei + 84° von 5 Th., und bei völliger Siedhitze von 1,87 Th. Wassers aufgelöst. Von wasserfreiem Alkohol braucht sie bei  $+10^{\circ} = 4,56$ , und von kochendem nur 0,87 ihres Gewichts zur Auflösung, und scheidet sich daraus wieder pulverförmig ab, so dass die ganze Masse gesteht. Von Aether braucht sie 10 Th. bei + 4°, und im Kochen 6 Theile. Kochendes Terpenthinöl löst sein gleiches Gewicht davon auf, und beim Erkalten gesteht die Auflösung, behält aber bei + 12° nur 0,06, und bei + 5° nur 0,05 aufgelöst. Sie läßt sich mit fetten Oelen zusammenschmelzen. - Die Zusammen-

setzung der Korksäure ist von Brandes und von Bussy untersucht worden. Beide fanden, daß sie keinen Stickstoff enthält; aber im Uebrigen stimmen ihre Resultate nicht mit einander überein, und es läßt sich nicht entscheiden, welches von beiden am wenigsten unrichtig ist. Brandes fand, als Mittel von nicht übereinstimmenden Versuchen: Kohlenstoff 36,52, Wasserstoff 16,37 und Sauerstoff 47.11. Diels kommt überein mit 18 Atomen Wasserstoff, 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Sauerstoff, und er fand, daß die Sättigungscapacität derselben, nach der Analyse von 9 verschiedenen korksauren Salzen berechnet. z von diesem Sauerstoffgehalt oder 7,85 war. Bussy dagegen fand: Kohlenstoff 55,81, Wasserstoff 6,97 und Sauerstoff 37,20, oder 4 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff, und die Sättigungscapacität, nach der Analyse des korksauren Bleioxyds, = 17,8 oder ungefähr halb so groß, wie den Sauerstoffgehalt. Keiner von diesen analytischen Versuchen, die mit der im Wasserbade getrockneten Säure angestellt wurden, bestimmte, ob sie eine wasserhaltige Säure sei oder nicht \*). Die korksauren Salze schmecken salzig, werden von Säuren gefällt und im Glühen zerstört, wobei sich ein Theil der Säure unzerstört sublimirt. Das Kalisalz schießt schwer und undeutlich, meist blumenkohlähnlich, an, ist völlig neutral, schmilzt, ehe es in der Hitze zersetzt wird, ist in Wasser leicht auflöslich und wird in der Luft etwas feucht. Das Natronsalz schießt in vierseitigen Prismen an, schmilzt vor anfangender Zersetzung, ist in gleichen Theilen kalten Wassers auflöslich und wird in der Luft feucht. Das Ammoniaksalz schiefst in feinen, vierseitigen, zusammengewachsenen Nadeln an, ist sublimirbar

<sup>\*)</sup> Brandes bestimmte den Wassergehalt nach dem Gewichtsverlust der Verbrennungsröhre, indem er die Quantität der Kohlensäure abzog. Wäre sein Versuch richtig, so würde die Korksäure der wasserstoffhaltigste von allen festen und füssigen Körpern sein, da selbst das ölbildende Gas, das Steinöl und das Stesropten des Rosenöls nicht völlig 15 Proc. Wasserstoff enthalten; es wäre denn gewiß auffallend, daß ein solcher Körper durch Einwirkung der Salpetersäure entstände.

und in Wasser leicht auflöslich. Das Barytsalz ist pulverförmig, schwerlöslich, schmilzt beim Erhitzen, und braucht 59 Th. kalten und 16<sup>t</sup>/<sub>5</sub> Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Das Strontiansalz gleicht dem vorigen, , ist in 21 Th. kalten und 12,8 Th. kochenden Wassers löslich. Das Kalksalz gleicht den vorhergehenden, ist in 39 Th. kalten und 9 Th. kochenden Wassers löslich. Das Talkerdesalz trocknet zu einer weißen, pulverförmigen Masse ein, die in gleichen Theilen kalten Wassers löslich ist. Das Thonerdesalz krystallisirt nicht und ist auflöslich. In einer gesättigten Auflösung von Alaun bildet korksaures Ammoniak einen weißen Niederschlag. Das Manganoxydulsalz ist in Wasser löslich und giebt beim Eintrocknen eine blumenkohlähnliche Masse. Das Zinkoxydsalz und Eisenoxydulsalz sind weiße Niederschläge, und das Eisenoxydsalz ist ein brauner Niederschlag. Das Kobaltsalz ist roth, das Kupferoxydsalz blaugrün, das Uranoxydsalz hellgelb, und alle drei unauflöslich. Weiß und unlöslich sind: das Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalz. - Die Korksäure wurde 1787 von Brugnatelli entdeckt und als eigenthümliche Säure von Bouillon Lagrange bestätigt. Die ausführlichste Arbeit darüber ist von Brandes.

Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure. Diese beiden Säuren werden, nebst Oxalsäure, einem Harze und Gerbstoff, gebildet, wenn Indigo, so wie er im Handel vorkommt, mit Salpetersäure behandelt wird.

a) Indigsäure. Man gießt in eine tubulirte Retorte mit Vorlage 2 Theile Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. und zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt, erhitzt sie gelinde und bringt dann 1 Th. zerriebenen Guatimala-Indigo nach und nach in kleinen Antheilen hinein. Der Indigo wird mit Heftigkeit zersetzt, so daß es zuletzt nöthig werden kann, die Retorte von der Kapelle wegzunehmen. Nach völlig beendigter Einwirkung und Erkalten der Masse schwimmt eine harzige Substanz darauf, die rothgelbe Körner von Indigsäure eingeschlossen ent-

### Indigsäure.

hält. Das Harz wird abgeschieden und zur Auflösung der Indigsäure mit Wasser ausgekocht. Die Auflösung wird nach dem Erkalten vom Harze getrennt, mit der sauren Flüssigkeit in der Retorte vermischt und destillirt, bis sie einen solchen Grad von Concentration erlangt hat, daß sie beim Erkalten Krystalle absetzt. Bei dieser Destillation geht in die Vorlage ein nach Cyanwasserstoffsäure riechendes Wasser über, das etwas Salpetersäure und etwas Kohlenstickstoffsäure enthält. Die concentrirte Flüssigkeit wird an einen kalten Ort zur Krystallisation hingestellt; die Krystalle bestehen aus den beiden Säuren, die man durch Auflösen in kochendem Wasser von einander trennt, indem sich beim Erkalten die Indigsäure in feinen Nadeln abscheidet. Durch Abdampfen der erkalteten Flüssigkeit erhält man noch etwas mehr davon. Diese Krystalle sind nicht reine Indigsäure, sondern enthalten noch etwas Harz und Kohlenstickstoffsäure, von welchen sie dadurch gereinigt wird, dals man ihre Auflösung in kochendem Wasser mit etwas frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd versetzt, bis daß die Flüssigkeit Bleioxyd aufgelöst enthält, (vielleicht würde ein Zusatz von einigen Tropfen Bleizucker-Auflösung noch besser sein). Dabei werden Harz und Kohlenstickstoffsäure, und nicht selten auch etwas Indigsäure mit dem Bleioxyd gefällt, während ein saures indigsaures Bleisalz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, die man nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure zur Ausfällung des Bleies vermischt, darauf beiß filtrirt und erkalten läßt, während dessen die Säure anschielst. Beim Abdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Wenn diese Krystalle gefärbt sind, so müssen sie noch einmal umkrystallisirt werden. Die Indigsäure bildet weiße Nadeln, die mit dem einen Ende zu sternförmigen Gruppen verbunden sind. Sie schmeckt schwach sauer, bitter und zusammenziehend. Bei einer sehr behutsam erhöhten Temperatur schmilzt sie und sublimirt sich in weißen Nadeln. Geschmolzene Indigsäure krystallisirt in deutlichen sechsseitigen Tafeln. Durch schneller einwirkende Hitze wird sie theilweise zerstört.

· 914

und auf glühendes Eisen geworfen, raucht sie weg, mit Hinterlassung einer Kohle, die schwach detonirt oder mit Zischen verbrennt. Bei Zersetzung der Säure durch Destillation entwickelt sich Kohlensäuregas und Stickgas, aber keine Cyanwasserstoffsäure. Zur Auflösung bedarf die Indigsäure 1000 Th. kalten Wassers, in kochendem ist sie in allen Verhältnissen auflöslich. Diese Auflösung ist farblos, röthet Lackmus, färbt Eisenoxydsalze roth, verändert die Farbe der Eisenoxydulsalze nicht und fällt nicht die Leimauflösung. In Alkohol ist sie leicht auflöslich. Von Salpetersäure wird sie in Kohlenstickstoffsäure umgewandelt. Von Chlor wird sie nicht verändert. Nach Buff löst sich die Indigsäure mit kupferrother Farbe auf, wenn Wasserstoffgas im Entstehungsmomente mit der Säure in Berührung kommt, und nach einiger Zeit schlagen sich aus der Flüssigkeit blaurothe Flocken mit einem Stich in's Violette nieder.

Die Zusammensetzung der Indigsäure ist von Buff untersucht worden. Derselbe fand, daß sie beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1 Volum Stickgas und 15 Vol. Kohlensäuregas giebt, welches dasselbe Volum-Verhältniß ist, in welchem Crum diese Gase bei der Verbrennung des Indigblau's erhielt (vergl. p. 727.). Nach Buff's Analyse besteht die Indigsäure aus Kohlenstoff 46,34, Stickstoff 7,22, Wasserstoff 1,73 und Sauerstoff 44,71. Hieraus läßt sich die relative Anzahl von Atomen nicht berechnen. Auch läßt er es unentschieden, ob diese Säure wirklich Wasserstoff enthalte oder nicht. Ihre Sättigungscapacität ist 3,104. Mit Salzbasen, aus denen sie die Kohlensäure austreibt, verbindet sie sich zu Salzen, die einen weniger bitteren Geschmack als die Säure haben. die beim Erhitzen eine Portion Säure abgeben und dann mit einer Art schwachen Detonation ohne Lichtentwickelung verbrennen, wodurch sie sich von den kohlenstickstoffsauren Salzen unterscheiden, die explodiren, d. h. auf einmal, nicht allmählig, abbrennen. Das Kalisalz schießt in kleinen, pomeranzenrothen Nadeln an, ist im Wasser auflöslicher als die Säure, und zwar mit rothgelber Farbe.

• •

Mit Natron, Ammoniak, Strontian-, Kalk- und Talkerde giebt sie leichtlösliche Salze, die in rothgelben oder rothen Krystallen anschießen. Das Barytsalz krystallisirt in schönen gelben Nadeln. Mit Bleioxyd giebt diese Säure ein gelbes, basisches, auflösliches Salz und ein neutrales krystallisirendes. Das Eisenoxydsalz ist in Wasser mit rother Farbe auflöslich. Das Silberoxydsalz ist in Wasser auflöslich, wird aber bei fortgesetztem Kochen unter Reduction des Silbers zersetzt. — Die Indigsäure ist von Fourcroy und Vauquelin entdeckt worden, welche dieselbe für Benzoësäure hielten. Ihre Verhältnisse wurden von Chevreul und zuletzt von Buff erforscht, deren Angaben hier benutzt worden sind.

b) Kohlenstickstoffsäure (Welter's Bitterstoff, Jaune amer, Indigbitter). Diese Säure wird zugleich mit der vorhergehenden gebildet; da aber auch die Indigsäure durch die Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure verwandelt wird, so verfährt man bei Bereitung dieser Säure etwas anders. 1 Th. grob zerstolsener Indigo, von der besten Sorte, wird bei sehr gelinder Wärme mit 8 bis 10 Th. mittelmäßig starker Salpetersäure behandelt. Er wird mit heftigem Aufbrausen und Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie zum Kochen erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit Salpetersäure zugesetzt wird, so lange dadurch von Neuem Stickstofforydgas entwickelt wird. Sobald nun Alles zerstört ist, was in der Flüssigkeit durch Salpetersäure zersetzbar ist, läßt man sie erkalten, wobei die Kohlenstickstoffsäure in gelben glänzenden Krystallen Wird diese Operation gut geleitet, so bleibt anschießt. weder Harz noch künstlicher Gerbstoff in der Flüssigkeit. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und noch einmal zum Umkrystallisiren in wenigem kochenden Wasser aufgelöst.

Die saure Mutterlauge setzt beim Verdünnen mit Wasser eine bedeutende Menge eines braunen Stoffs ab, der zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in kochendem aufgelöst, filtrirt und zum Krystallisiren hinge-

stellt wird, wodurch man noch mehr Säure erhält. Bisweilen geschieht es, daß sich beim Erkalten der Salpetersäure nichts absetzt, und daß man die Kohlenstickstoffsäure nur durch Verdünnen mit Wasser erhält. Die erhaltene krystallisirte Säure ist noch nicht hinlänglich rein; man sättigt daher ihre Auflösung in kochendem Wasser mit kohlensaurem Kali und läßt das Kalisalz anschießen, wovon beim Abdampfen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, und das man einigemal umkrystallisiren muß. Nachdem man auf diese Art völlig reines kohlenstickstoffsaures Kali erhalten hat, wird es in wenigem kochenden Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure in geringem Ueberschuß versetzt, worauf die Kohlenstickstoffsäure nach dem Erkalten anschießt: man wäscht sie nachher mit ein wenig kaltem Wasser ab. 4 Th. Indigo geben 1 Theil Kohlenstickstoffsäure. Die reine Säure schiefst in gleichseitigen triangulären Blättern von gelber Farbe und vielem Glanz an. Sie röthet Lackmuspapier und schmeckt äußerst bitter, weshalb sie lange Indigbitter genannt wurde. In der Wärme schmilzt sie und läßt sich unverändert sublimiren. Wird sie in offener Luft schnell erhitzt, so entzündet sie sich mit Flamme ohne Explosion und hinterläßt Kohle. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, bedeutend leichter in kochendheißsem, und die Auflösung hat eine tiefere Farbe als die krystallisirte Säure. In Alkohol und Aether ist sie leicht auflöslich. Chlor und Jod verändern sie nicht, selbst wenn sie im Gase von diesen geschmolzen wird. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und durch Wasser daraus wieder unverändert gefällt. Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser wirken nicht darauf. Die krystallisirte Säure enthält kein Wasser. Sie soll giftig sein.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Liebig untersucht worden; er fand, daß sie beim Verbrennen kein Wasser giebt, und daß das hierbei gebildete Gas aus 5 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas besteht. In 100 Th. besteht sie aus: Kohlenstoff 36,081, Stickstoff

16,714 und Sauerstoff 47,205, was, in Atome verwandelt, 15 At. Kohlenstoff, 6 At. Stickstoff und 15 At. Sauerstoff Liebig fand die Sättigungscapacität dieser ausmacht. Säure 3,26 oder T von ihrem Sauerstoffgehalt. - Die älteren Chemiker nahmen, in Folge der explodirenden Eigenschaft der Salze von dieser Säure, an, daß sie eigentlich eine Verbindung von Salpetersäure mit einem eigenen organischen Stoff enthalte. Liebig, welcher fand, dass keine von den Reactionen, die durch freie Salpetersäure entstehen, mit dieser Säure hervorgebracht werden können \*), schließt daraus, daß Salpetersäure kein Bestandtheil davon sei. Unmöglich wäre es indessen nicht, dass von ihren Bestandtheilen 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff Salpetersäure bildeten, mit welcher ein, aus den übrigen Atomen zusammengesetzter Körper verbunden wäre, gleich wie es in den schon angeführten Beispielen mit der Unterschwefelsäure der Fall ist, und wovon wir später noch andere Beispiele in Braconnot's Acide nitroleucique und nitrosaccharique kennen lernen werden.

Die Kohlenstickstoffsäure giebt eigene, meistens gelbe, krystallisirende und glänzende Salze. Schnell erhitzt, explodiren sie in einem Augenblick, zumal die mit einer alkalischen Erde zur Base, mit einer Heftigkeit, die der vom knallsauren Silberoxyd nahe kommt. Die mit Silberoxyd oder den Quecksilberoxyden brennen, wie Pulver, mit einem zischenden Feuer und weniger heftig, als die eben genannten, ab. Das Kalisalz krystallisirt in langen, schmalen, gelben, vierseitigen, halbdurchsichtigen, glänzenden Prismen an. Zur Auflösung bedarf es bei + 16°, 260 Th. Wassers, dagegen aber viel weniger kochendheißen, bei dessen Erkalten es sich in Gestalt einer gelben, aus so feinen Nadeln verwebten Masse absetzt, daß sie nur schwierig das Wasser abgiebt. Wenn das Salz aus einer

<sup>\*)</sup> Dass sie z. B. die Farbe von Indigblau, selbst des verdünntesten nicht zerstört, und dass sie, mit chlorsaurem Kali verbrannt, weder salpetrichte Säure noch Stickstoffoxydgas giebt.

weniger concentrirten Auflösung anschießt, so erscheinen die Krystalle im reflectirten Lichte bald roth bald grün. In Alkohol ist es unauflöslich. Durch stärkere Säuren wird dieses Salz zersetzt; aber auf der anderen Seite kann man durch eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure in Alkohol das Kalisalz aus einer Auflösung, z. B. von Salpeter, fällen, In einer, am einen Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es zuerst und zersetzt sich dann mit einer Explosion, die das Glas in unzählige Stücke zerschmettert, welche man nachher mit Kohle überzogen findet. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Das Natronsalz schiefst in feinen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln an, und ist bei + 15° in 20 bis 24 Theilen Wassers auflöslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, platten Nadeln, schmilzt und sublimirt sich beim gelinden Erhitzen. Schnell erhitzt, verbrennt es ohne Explosion und hinterläßt Kohle. In Wasser ist es leicht löslich. Das Barytsalz ist leicht auflöslich, krystallisirt in dunkelgelben, vierseitigen Prismen, enthält 12,5 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht. Es detonirt wie Knallsilber. Das Kalksalz ist leicht auflöslich, bildet platte, vierseitige Nadeln und detonirt wie das Kalisalz. Das Talkerdesalz bildet lange, feine Nadeln, ist leicht auflöslich und explodirt heftig. Das Kupferoxydsalz ist leicht auflöslich, zerfließlich, krystallisirt schwierig in grünen Krystallen, detonirt nicht, sondern wird in der Hitze ohne Feuererscheinung zerstört. Das Bleioxydsalz wird durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines gelben, kaum auflöslichen Pulvers erhalten, welches beim Erhitzen heftig detonirt. Die Salze von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Quecksilberoxyd sind alle in Wasser auflöslich. Das Quecksilberoxydulsalz, durch doppelte Zersetzung in einer kochendheißen Flüssigkeit gebildet, setzt sich beim Erkalten in kleinen, dreiseitigen, gelben Prismen ab, und braucht 1200 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Das Silberoxydsalz ist leicht auflöslich und schießt in goldglänzenden, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an.

Man erhält es am besten, wenn man eine kochendheißse Auflösung vom Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und abdampft. Dieses und das vorhergehende Salz explodiren nicht, sondern brennen nur mit heftigem Zischen, wie Pulver, ab.

Die Kohlenstoffsäure ist zuerst von Hausmann im J. 1788 entdeckt worden. Sie wurde darauf von Welter bei Behandlung von Seide mit Salpetersäure erhalten und von ihm Bitterstoff, Amer, genannt. Man hielt sie indessen für zwei verschiedene Arten. Chevreul untersuchte die von Indigo gebildete, und zuletzt bewies Liebig, daß sie identische Stoffe sind, bestimmte die Zusammensetzung, und gab ihr den Namen Kohlenstickstoffsäure. Nach seinen Angaben ist die vorhergehende Beschreibung entnommen.

## Bittere Stoffe von verschiedenen anderen Körpern.

«) Von Indigbraun. Ich habe schon pag. 688. angeführt, daßs man bei Behandlung von Indigbraun einen bitteren, leicht auflöslichen, krystallisirenden Stoff erhalte, der mit Kali ein krystallisirendes, zerfließliches Salz giebt, das beim Erhitzen, ohne zu detoniren, zerstört wird.

 $\beta$ ) Von Aloë. Noch einen anderen bitteren Stoff, der bei Behandlung von Aloë mit Salpetersäure erhalten wird, habe ich p. 563. angeführt, will ihn aber hier vollständiger beschreiben, weil er seitdem von Liebig näher untersucht worden ist. Man destillirt 8 Th. Salpetersäure mit 1 Th. Aloë, und wenn die Flüssigkeit bedeutend concentrirt geworden ist, so verdünnt man sie so lange mit Wasser, als sich noch etwas niederschlägt. Das Gefällte sieht wie ein rothgelbes Harz aus; es wird mit Wasser gewaschen, wobei es zuletzt pulverförmig wird. Dieß ist der bittere Stoff von Aloë, welcher, nach Liebig, eine Verbindung von Kohlenstickstoffsäure mit einem eigenthümlichen, harzartigen Körper ist, den er nicht

920

näher untersucht hat \*). Das Aloëbitter ist schön gelb, nicht krystallinisch, röthet Lackmus, schmeckt äußerst bitter und zusammenziehend und riecht angenehm beim Erwärmen. Bei der trocknen Destillation giebt es Stickgas, Cyanwasserstoffsäure, ölbildendes Gas, Kohlenoxydgas und Kohlensäureges, und hinterläßt Kohle. Schnell erhitzt. giebt es einen purpurfarbenen Rauch und die Kohle verpufft gelinde. Bei + 15° bedarf es 800 Th. Wassers zur Auflösung. Die Auflösung ist purpurfarben. Von Alkohol braucht es ungefähr 70 Theile. Die Auflösung ist roth. Mineralsäuren lösen es in der Wärme auf und setzen es beim Erkalten wieder unverändert ab. Das Kalisalz ist krystallinisch, dunkelroth, schwerlöslich und verpufft wie Pulver. Mit Alkohol behandelt, wird es zersetzt, binterläßt Salpeter, während sich ein bitterer Stoff auflöst, der sich zwar mit Alkali verbinden läßt, dasselbe aber nicht neutralisirt und nun keine detonirende Salze mehr giebt. Die Auflösung dieser Substanz in Wasser, in Verbindung mit Alkali oder nicht, fällt die Leimauflösung. Seide färbt sich darin im Kochen schön purpurroth, ohne nachher von Säuren oder Alkali verändert zu werden. Salpetersäure färbt sie zwar gelb, aber Wasser stellt die Purpurfarbe wieder her. Wolle nimmt darin eine vorzüglich schöne schwarze Farbe an. Baumwolle färbt sich rosenroth, was aber mit Seife ausgeht.

Die saure Flüssigkeit, woraus der bittere Stoff durch Wasser gefällt wurde, setzt große, gelbe, unklare, rhomboëdrische, in Wasser schwerlösliche Krystalle ab. Sie sind eine Verbindung des bitteren Stoffs mit Oxalsäure.

(y) Vom Harz aus Gummigutt und Myrrhe wird, nach Braconnot, ein bitterer Stoff erhalten, wenn man diese in 8 Theilen Salpetersäure auflöst, zum dünnen Syrup abdampft und dann mit kaltem Wasser verdünnt,

<sup>\*)</sup> Kocht man, nach Liebig, Aloë mit Salpetersäure von 1.430, so lange, als sich noch salpetrichte Säure bildet, so erhält man, nachdem man durch etwas Wasser das noch unzersetzt gebliebene Aloëbitter niedergeschlagen hat, beim Abdampfen der Flüssigkeit viel krystallisirte Kohlenstickstoffsäure.

# Durch Salpetersäure gebildete

welches den bitteren Stoff ungelöst läßt. Er ist gelb, pulverförmig und röthet Lackmus. Er schmilzt schwer, riecht dabei gewürzhaft und wird dann mit Zurücklassung von Kohle zerstört. Von kochendem Wasser wird er leichter als von kaltem aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten nieder; ist in Salpetersäure auflöslich, woraus er durch Wasser als ein weißes Coagulum gefällt wird. Von Alkohol und Alkali wird er mit rother Farbe aufgelöst. Er fällt nicht die Leimauflösung.

>>> Vom Fernambukextrakt bekam Chevreul einen eigenen bitteren Stoff, als 1 Th. Extrakt mit 2 Th. Wassers und 5 Th. Salpetersäure vermischt, zur Trockne abgedampft, in kochendem Wasser aufgelöst und filtrirt wurde. Beim Erkalten schlug sich eine gelbe, flockige Substanz nieder, die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali einen pomeranzengelben, harzartigen Stoff absetzte, und nach der Sättigung des Kali's mit Salzsäure in kleinen, glänzenden, gelben Krystallen anschofs, die sauer und hintennach bitter und zusammenziehend schmeckten. In kaltem Wasser ist er schwerlöslich, leichter auflöslich in kochendem. Durch Erhitzen wird er zersetzt, giebt Stickstoffoxydgas, Stickgas, Cyanwasserstoffsäure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle. Schnell erhitzt, verpufft er gelinde. Selbst mit Kali gesättigt, fällt er stark die Leimauflösung. Das Kalisalz schiefst in pomeranzengelben Nadeln an. Es verpufft heftig, mit Knall und purpurrothem Feuer.

b) Gerbstoffarten. Bei Zerstörung von Pflanzenstoffen durch oxydirende Reagentien geschieht die Einwirkung gewöhnlich zuerst auf den Wasserstoff, wodurch die Menge des Kohlenstoffs in dem Uebrigen beständig zunimmt und sich, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure, endlich abscheiden würde, wenn er nicht durch die Salpetersäure in Verbindung mit anderen Stoffen versetzt und in das, was man künstlichen Gerbstoff nennt, verwandelt würde. — Diese Substanz erhält man am reinsten, wenn man die Pflanzentheile zuerst verkohlt, und jenen dann aus der Kohle bereitet. Er entsteht übrigens nur

922

nur aus sehr kohlehaltigen Stoffen, wie Steinkohle, Asphalt, Indigo, verschiedenen Harzen, enthält dann aber auch andere, durch die Zerstörung der angewandten Substanz entstandene Producte.

s) Künstlicher Gerbstoff von Kohle. Man erhält denselben, wenn man 1 Theil leichte, fein gepulverte, von Asche gut ausgelaugte Holzkohle oder am besten gewöhnlichen Kienruß in einer Retorte mit 12 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht behandelt, und die übergegangene Säure so oft wieder zurückgießt, als noch Einwirkung statt findet. Die klare Auflösung ist braun, Sie wird zur Syrupsconsistenz abgedampft und darauf mit kaltem Wasser vermischt, wobei sich eine braungelbe, pulverförmige Substanz abscheidet, die sich zu diesem Gerbstoff wie der Absatz zu dem gewöhnlichen Gerbstoff zu verhalten scheint. Die filtrirte Auflösung wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, und läßt dabei eine fast schwarze, harte, gesprungene und im Bruche glasige Materie zurück. Sie enthält bisweilen überschüssige Salpetersäure. Um dieselbe zu entfernen, schreibt Hatchett vor. die Masse wieder aufzulösen und mehrere Male von Neuem einzutrocknen. Diese Substanz hat folgende Eigenschaften: sie schmeckt zusammenziehend, ist geruchlos, röthet Lackmuspapier, ist sowohl in Wasser als in Alkohol mit brauner Farbe auflöslich, wird stark von Leimauflösung gefällt, und dieser Niederschlag ist braun. in kochendheilsem Wasser unlöslich und enthält 0,36 vom Gerbstoff. Dieser Gerbstoff enthält Stickstoff und giebt bei der Destillation salpetersaures Ammoniak, Stickstoffoxydgas, Kohlensäuregas, Wasser, und läßt 0,38 Kohle zurück. Auf glühenden Kohlen riecht er wie gebranntes Horn. Er verändert sich nicht, wie der natürliche, durch Einwirkung der Luft auf seine Auflösung, und von Salpetersäure wird er nicht zersetzt. Er verbindet sich, gleich wie der Eichengerbstoff, mit Säuren. Schwefelsäure und Salzsäure fällen ihn aus seiner concentrirten Auflösung, und dieser Niederschlag ist in kochendheißem Wasser auflöslich. Chevreul fand, daß wenn eine Auflösung von III. 59

# 1924 Künstlicher Gerbstoff von Indigo.

-diesem Gerbstoff mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde, ein Gerbstoff erhalten werde, der nach dem Abdampfen braun ist, in der Luft feucht wird, Baryt- und Bleisalze fällt, welche Niederschläge øber in Salpetersäure völlig auflöslich sind, was die Abwesenheit von Schwefelsäure anzuzeigen schien, aber dessen ungeachtet gab dieser Gerbstoff bei der Destillation schweflichte Säure. Er vereinigt sich begierig mit Salzbasen; kohlensaures Kali schlägt aus einer concentrirten Auflösung desselben ein braunes Coagulum nieder, gerade wie beim Eichengerbstoff. In der Luft werden seine Verbindungen mit Alkali braun, fangen nach und nach an unklar zu werden und bilden Absatz. Mit den Erden giebt er schwerlösliche Verbindungen, und fällt daher die Auflösungen der neutralen Erdsalze. Er fällt aufserdem die meisten Metallsalze, wie z. B. die von Blei, Zinn und Eisenoxyd, und diese Niederschläge haben verschieden braune Farbe.

Wird eine Auflösung dieses Gerbstoffs durch eine von Leim genau ausgefällt, so bleibt eine gelbe Flüssigkeit übrig, die nach dem Abdampfen eine, dem Dammerdeextrakt (wovon weiter unten) ähnliche Materie, nebst etwas salpetersaurem Kalk und Kali, von der Asche der Kohle, giebt.

8) Künstlicher Gerbstoff von Indigo. Wird bei Bereitung der Indigsäure der Indigo mit einer geringeren Menge Salpetersäure behandelt, so enthält die saure Flüssigkeit, aus welcher die Indigsäure krystallisirt ist, Gerbstoff, welcher sich, beim weiteren Abdampfen der Flüssigkeit, in Gestalt dunkelrothgelber Oeltropfen auf der Oberfläche abscheidet. Sie sind bei + 15° flüssig, verdicken sich aber nachher in der Luft. Diese Substanz ist eine Verbindung vom Gerbstoff mit Harz, Salpetersäure, Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend, färbt thierische Stoffe gelb und ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Wird

۱

sie in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht, so schlägt sich mit dem Bleioxyd das Harz und eine kleine Menge der beiden bitteren Säuren nieder. Aus der Auflösung erhält man, durch Ausfällung des Bleioxyds mit Schwefelsäure, den Gerbstoff, der nach dem Abdampfen als ein Extrakt zurückbleibt. Beim Ahdampfen zeigen sich bisweilen ölartige Tropfen von der noch unzersetzten Verbindung, die man wegnimmt. Durch Vereinigung mit Kali läfst sich aus diesem Gerbstoff etwas kohlenstickstoffsaures Kali abscheiden. Das Ganze wird dabei vom Kali coagulirt, worauf man das Coagulum abtropfen läfst und in Wasser auflöst, welches das kohlenstickstoffsaure Kali ungelöst läfst.

Aehnliche Gerbstoffarten entstehen, nach Hatchett, durch wiederholtes Behandeln von Colophon, Gummilack, Benzoë, Perubalsam, Drachenblut u. a. Harzen, mit Salpetersäure, und sie sind gewiß nur durch verschiedene eingemengte, durch Einwirkung der Säure entstandene Nebenproducte von einander verschieden.

Chevreul glaubt, daß diese gerbenden Stoffe aus Kohle oder einer sehr kohlehaltigen Materie und Salpetersäure, von denen keiner für sich die Leimauflösung fällt, zusammengesetzt seien. Bis jetzt berechtigen uns die Versuche gewiß noch zu keinem entscheidenden Schluß, da solche Bestandtheile nicht daraus abgeschieden oder der Gerbstoff aus solchen, ohne die zerstörende Mitwirkung der Salpetersäure, zusammengesetzt werden konnte. Es ist nicht bekannt, ob die Gegenwart einer Säure in der Verbindung zu ihrem Bestehen absolut nothwendig ist, ob die Salpetersäure darin von anderen Säuren ersetzt, und endlich, ob dieser Gerbstoff als mit der schon zuvor erwähnten Acide nitroleucique und nitrosaccharique analog betrachtet werden kann.

Der künstliche Gerbstoff wurde 1805 von Hatchett entdeckt. Er stellte ihn in 3 Modificationen dar: 1) den durch Salpetersäure mit Holz- oder Steinkohle gebildeten, 2) den von Indigo oder einem anderen harzartigen Stoff 59 \* mit Salpetersäure, der eigentlich nichts Anderes, als eine Verbindung des ersteren mit anderen Stoffen ist, und 3) den durch Schwefelsäure erhaltenen (pag. 904.), der sich characteristisch von der eben beschriebenen Modification dadurch unterscheidet, daß er keinen Stickstoff enthält. Diese Substanzen sind nachher von Chevreul näher untersucht worden.

c) Harz. Ich erwähnte schon oben, daß bei der Bereitung von Indigsäure aus Indigo ein Harz ungelöst znrückbleibe. Dieses Harz ist aus den Bestandtheilen des Indigo's neu gebildet. Es wird gut mit Wasser ausgekocht, in Alkohol aufgelöst, der oxalsauren Kalk abscheidet, davon abfiltrirt, die Auflösung mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Das Harz sammelt sich dann als eine braune Masse auf dem Wasser. Es schmeckt schwach bitter, enthält Stickstoff und giebt bei der Destillation, unter anderen, Cyanammonium. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure wird es in Kohlenstickstoffsäure und Gerbstoff umgewandelt. Das Harz färbt das damit gekochte Wasser gelb, und diese Flüssigkeit fällt nicht die Leimauflösung, und färbt die Eisenoxydsalze nicht roth. Von Alkali wird das Harz leicht aufgelöst.

Nach einer späteren Untersuchung von Buff erhält man dieses Harz am besten durch Zersetzung von Indigo mit drei- bis vierfach verdünnter Salpetersäure. Es wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis es seine harzige Beschaffenheit verloren hat, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, filtrirt, durch eine Säure wieder niedergeschlagen, und zuletzt noch abwechselnd mit Wasser und Al-Aus 10 Th. bestem Indigo erhielt er kobol ausgekocht. mit 15 - 20 Th. Salpetersaure 1 Th. Harz und 2 Theile Indigsäure. - Dieses Harz ist, nach Buff, eine dunkelbraune, zerreibliche Substanz, ist geschmacklos, in Wasser und Alkohol unauflöslich, und in kohlensauren und kaususchen Alkalien leicht und mit rothbrauner Farbe auflöslich. Beim Erhitzen verbrennt es mit dem Geruche nach verbrannten Haaren und giebt eine stark aufgeschwollene Kohle. Von Salpetersäure wird es in Gerbstoff verwandelt. Von Chlor wird es nicht verändert. Mit Bleioxyd verbindet es sich zu einem dunkelbraunen unauflöslichen Körper, wenn man die Auflösung des Harzes in Ammoniak mit Bleizucker vermischt. Diese Verbindung enthält 46,65 Proc. Bleioxyd. — Bei der Verbrennung dieses harzartigen Körpers mit Kupferoxyd erhielt Buff 1 Vol. Stickgas und 11 Vol. Kohlensäuregas, und nach dieser Analyse fand er ihn zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 56,281, Stickstoff 13,208, Wasserstoff 2,101 und Sauerstoff 28,410.

Bei Bereitung des bitteren Stoffes aus dem Fernambukextrakt (p. 922.) erhält man ein ähnliches Harz; dasselbe ist aber mehr in Wasser löslich und fällt die Leimauflösung.

Außerdem erhält man, durch Einwirkung der Salpetersäure, ähnliche harzartige Stoffe bei vielen Gelegenheiten, z. B. von flüchtigen Oelen, von Harzen der Gummiharze, von verschiedenen Extrakten.

d) Talg- und wachsartige Stoffe. Wenn Kork mit Salpetersäure behandelt wird, so scheidet sich, wie ich schon oben erwähnte, bei Behandlung der inspissirten Säure mit kochendheißsem Wasser, eine fette Substanz ab, die dem Wachs gleicht. Sie hat wenig Geschmack, ist in Wasser unlöslich, wird aber von kochendem Alkohol aufgenommen, woraus sie sich beim Erkalten farblos und mit den gewöhnlichen äußeren Eigenschaften des Wachses, wie gleicher Schmelzbarkeit, gleichem Geruch auf glühenden Kohlen u. s. w., absetzt. Aus der erkalteten und filtrirten Auflösung schlägt darauf Wasser ein strohgelbes Harz nieder, welches auf Lackmus sauer reagirt und in der Luft einen Stich in's Rothe bekommt. Bei der Destillation desselben geht ein festes Fett und eine saure Flüssigkeit über, die Bleizucker fällt.

Werden Pflanzenleim und Pflanzeneiweißs mit Salpetersäure behandelt, so wird aus ihnen, gleich wie von Fleisch und Eiweißs, ein gelbes, talgartiges, auf der Flüssigkeit schwimmendes Fett gebildet. Es ist noch nicht näher untersucht worden.

# 928 Einwirk. d. Salzbasen u. Salze auf Pflanzenstoffe.

#### C. Durch Einfluss von Salsbasen.

Die Alkalien, besonders die kaustischen, so wie die kaustischen Erden, üben auf sehr viele Pflanzenstoffe eine zersetzende Wirkung aus, die sich indessen oft nur beim gleichzeitigen Zutritt der Luft äußert. Chevreul hat auf diesen Punkt aufmerksam gemacht. Ich erwähnte schon pag. 662. seiner Versuche über das Verhalten vom Hämatin. Die Galläpfelsäure und alle extraktartige Körper werden von den Alkalien auf analoge Weise zerstört. Chevreul hat gezeigt, daß wenn Galläpfelsäure, durch Einwirkung des Alkali's und der Luft, zuerst grün und darauf braun wird, diese Farben von ungleichen, in verschiedenen Zeitpunkten gebildeten Stoffen herrühren, die einzeln für sich erhalten werden können. Hat bei einem gewissen Gehalt an Alkali die Aufsaugung von Sauerstoff · aufgehört, so beginnt sie bei frischem Zusatz von Alkali von Neuem. - Diese Veränderungen sind bis jetzt noch zu wenig studirt worden, und werden ganz interessante Gegenstände zukünftiger Untersuchungen ausmachen.

### D. Durch Einfluss von Salzen.

Viele Salze verhindern durch ihre Gegenwart die Zerstörung organischer Stoffe; hier ist daher nur von solchen die Rede, welche durch Oxydation auf Pflanzenstoffe wirken; zu diesen gehören die Salze der edlen Metalle, aus denen öfters das Metall reducirt wird, während zugleich die freiwerdende Säure ihre Wirkung auf den Pflanzenstoff ausübt. Die Auflösungen vieler Pflanzenstoffe reduciren, mit Quecksilberchlorid vermischt, dasselbe allmählich zu niederfallendem Chlorür. Silber- und Goldsalze werden, zumal unter Mitwirkung des Lichtes, von vielen Pflanzenstoffen reducirt, wobei sich das Metall regulinisch abscheidet. Wiewohl es für den Arzt sehr oft von Wichtigkeit ist, diese Veränderungen zu kennen, um nicht Gemische zu verschreiben, welche die Wirksamkeit der Mittel zerstören, so sind sie bis jetzt doch noch so wenig studirt, daß man darüber noch zu keinen allgemeinen

# Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Gährung. 929

Resultaten gelangt ist. Man hat sich damit begnügt, die Reduction zu beobachten, ohne die Natur der dadurch gebildeten Producte näher zu bestimmen.

# II. Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Gährung.

Werden Pflanzenstoffe, mit Beibehaltung ihres natürlichen Wassergehalts, dem Einflusse der Luft ausgesetzt, oder wird auch bloß ihre Austrocknung verhindert, so fangen sie allmählich an, zersetzt zu werden, und diese, wie man sie nennen kann, freiwillige Zerstörung hat man Gährung genannt. Die Pflanzenstoffe durchlaufen dabei mehrere bestimmte Perioden; bei den zuckerhaltigen bilt det sich zuerst Alkohol und Kohlensäure, und dieses Stadium wird Weingährung genannt; darauf werden sie sauer, indem sich Essigsäure in ihnen bildet, und diels nennt man Essiggährung; und zuletzt werden fast alle Pflanzenstoffe langsam in Moder oder Humus verwandelt, was man die faulige Gäbrung oder Fäulniß nennt. Nur sehr wenige Pflanzenstoffe durchlaufen alle drei Perioden; mehrere fangen mit der zweiten an, und die meisten haben nur die letzte oder die Fäulniß.

### A. Weingährung.

Diese Art von Gährung, welche wegen der Anwendbarkeit ihres Products, des Alkohols, allgemein mit Hülfe der Kunst eingeleitet wird, findet nur bei zuckerhaltigen Pflanzensäften oder bei stärkehaltigen Pflanzenstoffen, in denen der Zucker, durch Einwirkung des Pflanzenleims, auf Kosten der Stärke gebildet wurde, statt. Alle Pflanzensäfte, welche Rohrzucker, Traubenzucker oder Schwammzucker enthalten, fangen wenige Stunden nach ihrer Auspressung zu gähren an, wie ich schon bei der Zuckergewinnung bemerkt habe; so lange sie aber noch in der Pflanze eingeschlossen enthalten sind, erhalten sie sich unverändert. Man kann z. B. abgepflückte reife Trauben in die Luft zum Trocknen aufhängen, wobei das Wasser aus dem darin eingeschlossenen Saft abdunstet, so daß die

# Weingährung.

Beeren zusammenschrumpfen (auf welche Weise die Rosinen gemacht werden), ohne daß der Traubensaft sich zu zersetzen anfängt. Die Ursache hiervon liegt in der Ausschließung des unmittelbaren Zutrittes der Luft. Gay-Lussac hat nämlich gezeigt, daß wenn Trauben in einer, von Sauerstoffgas gänzlich freien Atmosphäre ausgepreßt worden sind, der Saft nicht eher zu gähren anfängt, als bis man der Luft Sauerstoffgas beimengt. Er zerquetschte und prefste die Weintrauben in einer Glasglocke voll Wasserstoffgas über Quecksilber aus, und fand, daß sich der Saft einen Monat lang unverändert erhielt, daß aber der Saft von derselben Traubensorte, in der Luft ausgepresst und in eine andere Glocke neben die erstere gestellt, wie gewöhnlich zu gähren anfing. Als in die sauerstoffgasfreie Luft eine kleine Menge atmosphärischer Luft eingelassen wurde, so fing der darin aufbewahrte Traubensaft ebenfalls zu gähren an. Die Sauerstoffmenge, welche hierbei verbraucht wird, um den Gährungsprozels einzuleiten, ist sehr geringe, und hat letzterer einmal angefangen, so ist zu seinem Fortfahren die Gegenwart des Sauerstoffs gleichgültig; weshalb auch Saft, der in der Luft ausgepresst wurde, darauf aber in luftfreie Gefäße eingeschlossen wird, dessen ungeachtet in Gährung geräth \*).

Reiner Zucker, in Wasser aufgelöst, geräth nicht in Gährung, und diese hängt also von der Einmengung von

<sup>•)</sup> Gay-Lussac hat diesen Gegenstand sehr ausführlich durch Versuche entwickelt. Er füllte einen in der Luft ausgepreßten Traubenast in eine Flasche, verkorkte sie luftdicht und setzte sie einige Minuten lang einer höheren, + 100° nahe kommenden Temperatur aus. Dabei wird der Saueratoff aus der Luft auf eine andere Art, als bei der Hefenbildung, absorbirt, und die Flüssigkeit erhielt sich, ohne zu gähren. Hierauf gols er sie so aus, daßs sie wieder von der Luft getroffen wurde, und nun ksm sie in Gährung. Andere ähnliche, der Gährung fähige, Flüssigkeiten konnten, wenn sie einmal des Tags bis zu + 100° erwärmt wurden, Monate lang vor der Gährung geschützt werden, weil die Wärme den bei gewöhnlicher Temperatur statt findenden specifischen Einflußt der Luft, der die Gährung veranlaßt, vernichtet.

Stoffen ab, die bei der Zuckerraffinerie abgeschieden werden. Zur Gährung wird unbedingt erfordert, daß ein anderer Körper auf den Zucker im Safte wirkt. Dieser Körper ist der Pflanzenleim (Kleber); derselbe kann aber mehr oder weniger gut von anderen stickstoffhaltigen Materien, sowohl vegetabilischen als animalischen Ursprungs, wie z. B. Fleisch, Käse, Leim u. a., ersetzt werden, von denen jedoch kein einziger die Gährung so vollständig hervorruft, wie der die süßen Pflanzensäfte begleitende Pflanzenleim. Indessen ist es nothwendig, daß der Pflanzenleim, ehe er zu wirken beginnt, eine Veränderung erleide, und es ist sehr wahrscheinlich, daß gerade wegen dieser Veränderung der Zutritt des Sauerstoffs zu dem zuckerhaltigen Pflanzensaft erfordert werde \*). Man nimmt, als Resultat von den über die Gährung angestellten Versuchen, ziemlich einstimmig an, daß der Pflanzenleim, so lange er im Safte aufgelöst ist, nicht die Gährung befördere, sondern daß erst durch Einwirkung des Sauerstoffs eine Portion davon niedergeschlagen werde, indem der Anfang der Gährung von Trübung der Flüssigkeit begleitet ist, und daß hernach im Verlaufe der Gährung die ganze Menge davon in den zur Beförderung der Gährung nothwendigen Zustand versetzt werde; denn nach beendigter Gäbrung enthält die Flüssigkeit einen unlöslichen Niederschlag, welcher das Vermögen besitzt, Auflösungen von Zucker in Gährung zu versetzen, und der Hefe oder Ferment genannt wird.

Nach Döbereiner bringt das Kohlensäuregas, ohne Einmengung von freiem Sauerstoffgas, wenn die Flüssigkeit damit gesättigt wird, dieselbe Wirkung auf das Eintreten der Gährung, wie das Sauerstoffgas, hervor, woraus dann folgen würde, daß die Einwirkung der Luft auf den Pflanzensaft zuerst Kohlensäure, und diese hierauf

Pabbroni suchte den Umstand, daß der Saft nicht in der Traube in Gährung kommt, dadurch zu erklären, daß er annahm, der Zucker und der Gährung erregende Stoff lägen in getreunten Behältern, welche Annahme jedoch ganz ungegründet zu sein scheint.

die zur anfangenden Gährung nothwendigen Veränderungen hervorbringe. Aber Döbereiner's Versuch bedarf noch der Bestätigung hinsichtlich der absoluten Abwessenheit des Sauerstoffgases in dem angewendeten Kohlensäuregas. Es war übrigens lange vor Döbereiner, durch die Versuche von Henry, bekannt, daß die Malzinfusion oder Würze, wenn sie mit Kohlensäuregas gesättigt wird, in vollständige Gährung geräth und Hefe hervorbringt.

Die Weingährung ist übrigens hinsichtlich ihres innern Verlaufs noch unvollständig ausgemittelt, und kann vielleicht auf Kraftäußerungen von weniger gewöhnlicher Art beruhen, analog mit der Wirkung des schwammigen Platins bei Entzündung des Wasserstoffgases, oder mit der Wirkung der edlen Metalle und ihrer Oxyde auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. Daher haben auch die vielen darüber angestellten Versuche niemals befriedigende und positive Resultate gegeben.

Damit die Weingährung statt finde, wird, außer der Gegenwart von Zucker und der Gährung erregenden Materie oder, wie sie allgemein genannt wird, des Ferments, erfordert: a) dass der Zucker in einer gewissen Menge Wassers aufgelöst ist; bei zu wenig Wasser, d. h. bei einer zu concentrirten Zuckerauflösung tritt entweder keine Gährung ein, oder sie hört auf, noch ehe aller Zucker zerstört ist; und b) ein gewisser Wärmegrad, welcher nicht unter  $+ 10^{\circ}$  und nicht gern über  $+ 30^{\circ}$  gehen darf, und der bei + 22° bis 26° zum Eintreten und Fortfahren der Gährung am dienlichsten zu sein scheint. Je gröſser die gährende Masse ist, um so besser und vollständiger geht die Gährung vor sich, was davon herrühren kann, daß dann die Masse besser die zur Gährung nothwendige höhere Temperatur behält. Welchen Einfluß hierbei die Form der Gefäße ausübt, ist nicht untersucht, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, daß die Gährung anders unter dem Druck einer höheren, und anders unter dem einer niedrigeren Wassersäule, das heißst, anders in tiefen als flachen Gefälsen vor sich gehe.

Der Verlauf der Weingährung ist folgender: nach-

dem man den Saft aus einem zuckerhaltigen Pflanzentheil, wie Trauben, Stachelbeeren, Runkelrüben, Rüben u. dgl., ausgepreßt und die klare Flüssigkeit in einem leicht bedeckten Gefäße, bei + 20° bis 24°, stehen gelassen hat, so wird sie nach einigen Stunden, und zuweilen noch eher, unklar, und es fängt eine schwache Gasentwickelung an, die allmählich zunimmt, während sich die Flüssigkeit trübt und wie Thonwasser wird; die Masse geräth zuletzt in ein anhaltendes, hörbares Aufbrausen, und es entwickelt sich Wärme darin, so daß sich ihre Temperatur über die der umgebenden Luft erhöht. Die Luftblasen entwickeln sich von der niedergeschlagenen Materie, auf der sie sich befestigen, und die sie mit an die Oberfläche der Flüssigkeit reißen, auf der sich eine Decke von aufschwimmendem Präcipitat ansammelt, und von der aus Theile, die von den Luftblasen befreit sind, von denen sie mit hinaufgeführt wurden, unaufhörlich niederfallen, wiederum neue Gasblasen um sich entwickeln und, kaum auf den Boden gelangend, wiederum von Neuem, mit Gasblasen umgeben, auf die Oberfläche erhoben werden. So fährt die Flüssigkeit, nach ungleichen Umständen hinsichtlich der Temperatur, des Zuckergehaltes, der Wirksamkeit der Hefe, der Natur der Zuckerart u. a., von 48 Stunden bis zu mehreren Wochen lang fort. Sobald alle Gasentwickelung beendigt ist, sinkt der auf der Oberfläche angesammelte Niederschlag, die Hefe, zu Boden, und die Flüssigkeit klärt sich, weil nun keine Luftblasen mehr die Sie enthält nun keinen Zucker mehr, Hefe aufrühren. schmeckt nicht süß und besteht aus einem Gemenge von Wasser und einer durch die Gährung gebildeten, flüchtigen Flüssigkeit, dem Alkohol oder Weingeist.

Wird die gährende Flüssigkeit nach Verlauf von z. B. ihrer Gährungszeit durch Papier filtrirt und die durchlaufende klare Flüssigkeit gesammelt, so gährt diese nicht mehr; aber nach einiger Zeit fängt sie wieder sich zu trüben und zu gähren an, wiewohl langsamer als zuvor. Wird sie, nachdem die Operation bedeutender vorgerückt ist, filtrirt, so hört die Gährung gänzlich auf. Dieß scheint zu zeigen, daß die Wirkung der gefällten Substanz oder der Hefe, auf die lauwarme Zuckerauflösung die Gasentwickelung in der Flüssigkeit erregt, wodurch die Hefe beständig zur Oberfläche geführt wird, und daß dabei das Gas nicht bloß auf der Oberfläche der Hefeflocken, etwa nach demselben Gesetz entbunden werde, wie z. B. Kohlensäuregas von einem Stückchen Papier ausströmt, welches in ein mit diesem Gase imprägnirtes Wasser getaucht ist. Ferner findet man aus dem angeführten Filtrirversuch, daß nur der gefällte Theil vom Pflanzenleim Gährung erregt, und daß, wenn vor dem Filtriren Alles, was gefällt werden konnte, gefällt war, der zurückbleibende Zucker unzerstört bleibt.

Reiner Zucker kann in Gährung versetzt werden, wenn 1 Th. in 10 Th. Wassers aufgelöst, bis zu  $+22^{\circ}$ erwärmt und mit Hefe versetzt wird. Nach kurzer Zeit entstehen dieselben, zuvor beschriebenen, Gährungserscheinungen, aber es bildet sich kein Niederschlag dabei, und die hinzugebrachte Hefe verliert ganz oder großentheils ihre gährungerregende Kraft.

Bei der Gährung der Getreidearten (der sogenannten Maische) bildet sich, bei dem Anrühren der gröblich zermalenen, theils gemalzten, theils unveränderten Samenkörner mit heißem Wasser, eine Portion Zucker aus der Stärke (vergl. pag. 374.), welche Zuckerbildung noch während der Gährung selbst fortfährt, so daß nicht nur der durch das Malzen gebildete Zucker, sondern auch die Stärke durch die Gährung zerstört wird. Die Stärke wird dabei zuerst in Gummi und darauf in Zucker umgewandelt. Diese so erhaltene süße Flüssigkeit gährt nicht, sondern wird, sich selbst überlassen, sauer; aber mit Hefe vermischt, kommt sie schnell in heftige Gährung, und ihr Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß erleiden dabei solche Veränderungen, daß sie in Hefe verwandelt werden.

Selbst bloß stärkehaltige Pflanzenstoffe, wie Kartoffeln, sind der Weingährung fähig, wenn die Stärke, durch Kochen aufgelöst, mit Wasser vermischt und mit einer bestimmten Quantität von geschrotenem Gerstenmalz versetzt wird, dessen Pflanzenleim und Eiweiß die Zuckerbildung und, nach Zufügung von Hefe, die Weingährung einleiten.

Die Producte der Gährung sind nun: a) entwickeltes Gas, b) die gefällte Substanz oder Hefe, und c) die gegohrene Flüssigkeit (Wein, Bier, Obstwein).

a) Das Gas, welches hierbei entwickelt wird, ist Kohlensäuregas. Aus den Säften sülser Früchte ist es ganz rein, so dals es, wenn man es nach vollständiger Austreibung der atmosphärischen Luft aufsammelt, von Kalkwasser ohne Rückstand verschluckt wird. Wenn die, weiter unten anzuführende, Branntweinmaische in Gährung kommt, so bildet sich, nach den Versuchen von Thén ard und Fourcroy, zugleich eine kleine Menge eines von Kalkwasser nicht verschluckbaren Gases, welches Wasserstoffgas ist.

b) Die Hefe oder das Ferment. Aus dem zuvor Angeführten folgt, daß die Hefe aus dem Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß durch eine Veränderung ihrer Zusammensetzung entsteht, wozu der Zutritt der Luft erfordert, und welche durch den Gährungsprozeß selbst befördert wird. — Der Niederschlag, welcher sich nach einer beendigten Gährung abgesetzt hat, ist, nach ungleichen Umständen, ein Gemenge von reinem, und vielleicht auch von einem durch die Gährung zersetzten Ferment, mit solchen unlöslichen Stoffen, welche die gährende Flüssigkeit theils vor der Gährung schon enthalten, theils während derselben absetzen konnte.

Um ein, wenn nicht reines Ferment, wenigstens an gährungerregender Materie reiches Gemenge zu bereiten, bedient man sich des Niederschlags, der sich bei der Gährung von Würze, d. h. einer klaren Infusion von Malz, bildet. Diese Masse wird gut mit kaltem, destillirtem Wasser ausgewaschen und zwischen Löschpapier von anhängendem Wasser ausgepreßt. Diese Substanz ist nun pulverförmig und besteht aus graugelben, feinen, unter dem zusammengesetzten Microscop durchscheinend sich zeigenden Körnern. Sie enthält viel Wasser, wodurch sie auf

## Weingährung.

. 1

gleiche Weise wie Pflanzenleim und thierische Stoffe in Wasser, aufgeweicht ist, und wird dieses Wasser ausgetrocknet, so wird sie, wie jene, durchscheinend, braungelb, hornartig, hart und spröde. In ihrem noch weichen, wasserhaltigen Zustand hat sie weder Geschmack noch Geruch, und ist in Wasser und Alkohol unauflöslich. -Thénard fand, dass Wasser davon weniger als ziz seines Gewichts aufnehme \*). Wird das Ferment in diesem Zustand bei -+ 15° bis 20° sich selbst überlassen, so aber, daß es nicht trocknen kann, so geräth es mit allen den, dem Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß eigenthümlichen Erscheinungen in Fäulniß, und läßt, wie diese, zuletzt eine, dem alten Käse ähnliche, Masse zurück. Zu Anfang dieser Veränderung, zumal wenn sie in Berührung mit einer begränzten Luftmenge vor sich geht, wird Sauerstoff aufgesogen und ein ungefähr fünf Mal größeres Volum Kohlensäuregas entwickelt, als dem Volum des absorbirten Sauerstoffgases entspricht, während sich in der Masse zugleich Essigsäure erzeugt. Bei der trocknen Destillation giebt sie dieselben Producte wie der Pflanzenleim. Thénard erhielt von 100 Th. Ferment 20,1 Th. Wasser, 16,4 Th. brenzliches Oel, 13,2 Th. kohlensaures Ammoniak, 4,1 Th. gasförmiger Stoffe, aus 1 Kohlensäuregas und 4 brennbaren Gasen, und in der Retorte 35,4 Th. Kohle. Zu unorganischen Reagentien verhält sich das Ferment wie Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß. Verdünnte Säuren lösen dasselbe in bemerklichem Grade auf; von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas zersetzt und dabei, außer anderen Producten, ein talgartiges Fett gebildet. Kali löst das Ferment auf, aber mit Entwickelung von Ammoniak, was anzeigen könnte, als enthielte es Ammoniak in einer Verbindung, woraus es vom Kali entwickelt werde, denn Pflanzenleim und

936

<sup>\*)</sup> Colin giebt an, dass er aus Ferment mit Wasser 0,045 vom Gewicht des Ferments eines syrupartigen Extrakts erhalten habe, welches die Gährung stärker bewirkte, als der ausgezogene Rückstand, aber weniger als unausgezogenes Ferment.

Pflanzeneiweils werden ohne Ammoniakentwickelung aufgelöst.

Das Verhalten des Ferments zu Pflanzenstoffen ist, . . mit Ausnahme seiner Wirkungen auf Zucker, noch unbe-Döbereiner rieb wasserhaltiges Ferment mit kannt. Pulver von Rohrzucker zusammen, und fand, daß sich dabei die ganze Masse in einen durchscheinenden Synup verwandelte. Diefs ist indessen eine blofs mechanische Wirkung. Das Wasser in den kleinsten Theilchen des Ferments verbindet sich mit dem Zucker zn einem flüssigen Syrup; dieser Syrup hat nun das Volum des Wassers und Zuckers zusammen und muß daher einem Theile nach aus den Körnern ausgetrieben werden, wodurch er Hüssiger wird, und da die strahlenbrechende Kraft der Körnchen fast dieselbe wie die des Syrups ist, so wird das Ganze durchsichtig. Selbst ausgepresstes Ferment, welches so trocken ist, daß es sich zerbröckeln läßt, enthält noch so viel Wasser, daß es mit Zucker zu einem Hüssigen Syrup werden kann. Dieser Syrup ist eine Art von Ferment-Conserve, worin sich sowohl Zucker als Ferment längere Zeit erhalten.

Das Vermögen des Ferments, eine verdünnte Zuckerauflösung in Gährung zu versetzen, ist eine sehr empfindliche Eigenschaft, die durch unbedeutende Veränderungen für immer zerstört wird. 1) Völlige Austrocknung vernichtet sie, so daß sie nach neuem Befeuchten nicht wieder kommt. Inzwischen hat man in England versucht, die Menge von Hefe, die sich bei der Porterbrauerei bildet, zu sammeln, und sie, nach dem Abspühlen mit Wasser. in einer Presse durch Dampfmaschinenkraft zu trocknen, wodurch sie einen solchen Grad von Härte erlangte und so sehr von Wasser befreit wurde, dass sie aufbewahrt und nach den englischen Besitzungen in Ostindien zum Verbrauche versandt werden konnte, wobei sie jedoch bedeutend in ihrem gährungerregenden Vermögen verliert. Auch in Deutschland wird an mehreren Orten auf ähnliche Weise eine solche, sogenannte trockene Hefe zum Versenden bereitet. 2) Durch Kochen wird die Kraft

### Weingährung.

des Ferments zerstört, jedoch nicht augenblicklich. Durch blolses Aufkochen mit Wasser wird sie so vermindert, dals solche Hefe erst nach einiger Zeit Gährung zu bewirken anfängt. Je länger das Kochen dauert, um so mehr verliert sie sich, so dals nach zehn Minuten langem Kochen wenig mehr von Gährung erregender Kraft übrig ist, und nach noch längerem Kochen verschwindet sie gänzlich. 3) Das Uebergiesen mit Alkohol zerstört augenblicklich die Gährungskraft, ungeschtet es nicht bekannt ist, daß dabei der Alkohol etwas aus dem Ferment auflöst. 4) Auserdem wird sie zerstört durch Einwirkung von unorganischen Reagentien, wie Säuren, selbst Essigsäure, wenn sie concentrirt ist, durch Alkalien und Salze, vorzüglich solche, die leicht desoxydirt werden. 5) Verschiedene, in geringer Menge zu einem Pflanzensafte gemischte Stoffe verhindern die Gährung, wie z. B. schweflichte Säure oder schweflichtsaure Salze, gepulverter Senf, aber vorzüglich sein flüchtiges Oel, und im Allgemeinen die (pag. 497.) erwähnten schwefelhaltigen flüchtigen Oele und Pflanzen, welche erstere enthalten. 6) Endlich kann die Gährung in einer Flüssigkeit durch Abkühlung gänzlich unterbrochen werden.

Bei der Gährung erleidet das Ferment eine Veränderung, wodurch es das Vermögen, von Neuem Gährung zu erregen, verliert. Dals diese Veränderung auf einer chemischen Einwirkung zwischen dem zersetzt werdenden Zucker und dem Ferment beruhen müsse, scheint daraus hervorzugehen, daß eine gewisse Quantität Ferment die Gährung von nicht mehr als einer gewissen Quantität Zuckers bewirken kann, und aller in der Flüssigkeit darüber enthaltene Zucker unverändert bleibt. Thénard nahm zwei gleiche Quantitäten desselben feuchten Ferments von Bier, trocknete die eine und wog sie, und mischte die andere zu einer Auflösung einer abgewogenen Menge Zuckers in Wasser, die mehr Zucker enthielt, als durch das Ferment in Gährung versetzt werden konnte. Nach beendigter Gährung wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingetrocknet, wodurch das Gewicht des nicht zer-

setz-

setzten Zuckers erhalten wurde. Auf diese Weise fand er, dals 11 Th. Ferment (in trocknem Zustand berechnet) die Gährung von 100 Th. Zucker bewirkte. Dabei bekam er auf dem Seihtuche eine etwas verändert aussehende Substanz, die das gährungerregende Vermögen gänzlich verloren hatte und nach dem Trocknen ungefähr halb so viel als das trockne Ferment wog. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, weiß und giebt bei der Destillation kein Ammoniak. Thénard hat dieselbe nachher, mit Proust, für Hordein gehalten. Wenn dem aber so ist, so hatte Thénard kein so reines Ferment angewendet. als sich erhalten läßt, denn Hordein findet sich in einer klaren Würze nicht aufgelöst. Es ist daher noch ganz unausgemacht, ob das wirkende reine Ferment bei der Gährung aufgelöst werde und verschwinde, oder ob es nach beendigter Gährung einen unlöslichen Rückstand zurücklasse. Wenn sich dagegen bei der Gährung Ferment bildet, so ist es auf der anderen Seite ausgemacht, daß der Ueberschufs von Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß. welchen das gährende Gemische mehr enthält, als zur Zerstörung des Zuckers verbraucht wird, in Ferment verwandelt wird, welches dann mit den unlöslichen Ueberresten des durch die Gährung zerstörten Ferments als Hefe zurückbleibt. Es geht hieraus auch hervor, daß wenn eine Auflösung von reinem Zucker mit Ferment in Gährung versetzt wird, sich nicht neues Ferment bildet, und dals wenn der, nach dem Klären der Flüssigkeit auf dem Boden liegende unlösliche Theil bei anderem Zucker von Neuem Gährung erregt, diels nur durch das im Ueberschuß zugesetzte Ferment geschieht, zu dessen Zersetzung die Menge des Zuckers beim ersten Prozesse nicht hinreichte.

Der Pflanzenleim und das Pflanzeneiweiß, welche durch die Gährung in Ferment verwandelt werden, sind von allen Stoffen diejenigen, welche am schnellsten und kräftigsten Gährung erregen. Aber die von Proust, Thénard und vorzüglich von Colin angestellten Versuche zeigen, daß Leim (sowohl gewöhnlicher als auch Fischleim), III. 60

# Weingährung.

Fleischfaser, Käsestoff, Eiweiß, Urin u. a. stickstoffhaltige Materien, eine Zuckerauflösung in Gährung versetzen können, mit der Verschiedenheit aber, daß wenn Hefe innerhalb einer Stunde die Masse bei + 18° bis 20° in volle Gährung versetzt, bei jenen Stoffen mehrere Tage und eine Temperatur von  $+25^{\circ}$  bis 30° erforderlich sind. ehe sie zu Ferment werden und die Gährung bewirken, und gewöhnlich geht diese schneller mit einer schon etwas verdorbenen, als mit ganz frischen animalischen Gährungsstoffen vor sich. Die hierbei, nach beendigter Gährung übrig bleibende Hefe ist zwar schlechter, als die gewöhnliche, aber weit kräftiger, als das Material, woraus sie gebildet ist. Am langsamsten zeigt hierbei das Etweiß aus Eiern die gährungerregende Kraft; es sind dabei nicht selten drei Wochen und eine Temperatur von + 35° nothig; die Gährung geht dann langsam vor sich und der Ueberschuß von Eiweiß schlägt sich als ein wirkliches Ferment nieder. - Stickstofffreie Materien können kein Ferment hervorbringen \*).

Hinsichtlich der Art, wodurch das Ferment seine Wirkung ausübt, so hat man darüber mehrere Vermuthungen versucht. Fabbroni nahm eine Zeit lang an, die Gährung sei eine Folge der Wirkung der Pflanzensäuren auf Zucker, er fand aber nachher eine stickstoffhaltige Materie mitwirkend, und glaubte, daß der Kohlenstoff des Ferments sich mit Sauerstoff aus dem Zucker zu Kohlensäure verbinde, während das Uebrige von den Bestand-

<sup>\*)</sup> Hefe hervorzubringen, wo zuvor noch keine vorhauden war, ist sehr schwer. Nach Henry erhält man dieselbe, wenn eine starke Infusion von Malz mit Kohlensäuregas gesättigt und einer zum Gähren dienlichen Temperatur ausgesetzt wird. Hat man einmal eine geringere Menge Hefe, so läßt sie sich auf mehrfache Weise vermehren. Man hat dazu viele Vorschriften, welche indessen alle hauptsächlich dahinausgehen, mit solcher Hefe ein Gemenge von warmem Wasser und Mehl oder Malzschrot in Gährung zu versetzen und demselben, wenn es sich in voller Gährung befindet, noch mehr zuzumischen, wozu man vorzugsweise Mehl von Erbsen oder Bohnen, oder statt deren Gerstenmehl anwendet. Das Einzelne des Verfahrens hierbei liegt außer den Grenzen dieses Buches.

theilen des Zuckers Alkohol gebe. - Nachher versuchte man, diese Wirkungen der Elektricität zuzuschreiben. Gay-Lussac fand, dass wenn man in einen, ohne Zutritt der Luft ausgepreßten, Traubensaft, der also nicht gohr, die Poldräthe einer wirksamen elektrischen Säule leitete, der Saft bald in Gährung gerieth, und Colin beobachtete, daß ein solcher Einfluß der Säule die eine Hälfte einer Zuckerauflösung in Gährung versetzte, während die andere, übrigens gleichen Umständen ausgesetzte Hälfte, innerhalb zweier Monate nicht verändert wurde. Aber diese Wirkungen der Säule haben, durch die Entwickelung von Sauerstoffgas in der Flüssigkeit, mehr Einfluß auf die Fermentbildung, als daß sie selbst als gährungerregend wirkten; denn in einer völlig reinen Zuckerauflösung bewirken sie nichts. Indessen hat es Schweigger wahrscheinlich zu machen gesucht, daß das Ferment mit dem Zukker und Wasser eine Menge kleiner elektrischer Paare, die überall in der Flüssigkeit verbreitet seien, bilde. Aber diese Ansicht kann nicht richtig sein, denn hier sind nur zwei Elemente zu solchen Paaren, Ferment und Zuckerauflösung, verbunden, von denen das eine in flüssiger Form auf allen Seiten gleichförmig das andere umgiebt, und dadurch jede Art Wirkung von Contactelektricität verhindert, die darauf beruht, daß ein fester Körper auf zwei Seiten ungleich afficirt wird. Inzwischen, wenn man die elektrischen Eigenschaften der Körpen auf die Erklärung chemischer Wirkungen im Allgemeinen anwendet, so ist es klar, daß die Gährung nicht ohne Mitwirkung der elektrischen Kräfte vor sich gehen könne; es bleibt aber noch übrig ausfindig zu machen, wie sie durch den Einfluß des Ferments in Thätigkeit gesetzt werden.

Im Allgemeinen scheint folgende, wesentliche Frage zu beantworten zu sein: entsteht zwischen dem Ferment und Zucker eine solche chemische Wirksamkeit, daß die Bestandtheile beider gemeinschaftlich zur Bildung der neuen Producte beitragen, oder ist die Wirkung des Ferments auf die Zuckerauflösung ähnlich, z. B. der des Goldoxyds auf das Wasserstoffsuperoxyd, so daß der Zucker in den

60 \*

Berührungspunkten mit dem Ferment in Kohlensäure und Alkohol zerlegt wird, während sich auch von dem Ferment Kohlensäure entwickelt \*). Zur Beantwortung dieser Frage fehlen noch die nöthigen Erfahrungen, denn man müßte mit völliger Gewißsheit wissen, was dabei aus dem Ferment wird, oder wie dasselbe durch den Gährungsprozeß verändert wird.

Bis jetzt hat man sich, bei Erklärung des Verlaufs der Gährung, hauptsächlich an die Zersetzung des Zuckers gehalten, weil die Menge des dabei mitwirkenden Ferments so geringe ist. Schon Lavoisier kam zu demselben Punkt, auf dem wir noch jetzt sind. Das Resultat seines Versuchs war: daß die Wirkung der Weingährung sich darauf beschränke, den Zucker, welcher ein Oxyd sei, in zwei Theile zu zerlegen; daß der eine Theil auf Kosten des anderen oxydirt werde, um Kohlensäure zu bilden, während der andere, desoxydirt, in Alkohol verwandelt werde, so daß, wenn es möglich wäre, dieselben wieder zu vereinigen, man wieder Zucker erhalten würde. Das Quantitative bei der Gährung des Rohrzuckers hat Gay-Lussac auszumitteln versucht. Er nimmt an, daß der Zucker aus einem Atom Kohlenstoff, einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff besteht. Aus einer solchen Zusammensetzung folgt, dals man sich die Elemente des Zuckers so eingetheilt vorstellen kann, dals daraus entsteht: ein Atom Kohlensäure (C+2O, welche von 100 Theilen Zucker 48,77 Theile wiegt) und ein Atom Alkohol (O + 2C + 6H, wie man weiter unten finden wird, welcher 51,23 Theile wiegt). - Diejenigen, welche über die bei der Gährung sich entwikkelnde Quantität Kohlensäure Versuche anstellten, haben mit dem Obigen keine übereinstimmende Resultate erhalten. Lavoisier erhielt von 100 Th. Zucker 34,3, Hermb-

<sup>\*)</sup> Eine Angabe von Döbereiner scheint dieses Problem auf eine entscheidende Art lösen zu können; er fand nämlich, dals Kohlenpulver, zu einer Auflösung von Traubenzucker gebracht, denselben langsam in Gährung versetzte. Aber dieser Versuch hat mir nie glücken wollen, weder mit Blutlaugenkohle noch Holzkohle, und eben so wenig mit Platinschwamm.

städt 32 und Thénard 31,6 Theile. Döbereiner dagegen erhielt 48,8 Theile, oder gerade genan so viel, als nach einer mit Gay-Lussac's gleichen Berechnung erhalten werden müßte; aber ich glaube, daß neue Versuche sowohl diese Rechnung, als das danach erhaltene Resultat bekräftigen müssen. Denn 1) ist der Rohrzucker nicht so zusammengesetzt, wie diese Berechnung voraussetzt, man mag ihn mit oder ohne Wassergehalt nehmen. Er enthält einen Ueberschuß von Kohlenstoff (vergleiche pag. 342.); 2) giebt es noch Trauben- und Schwamm-Zucker, die durch die Gährung eben so zerlegt werden, und die, wenn auch der Rohrzucker diese Zusammensetzung hätte, diese Bestandtheile nicht in einem gleichen Verhältniß enthalten könnten; und 3) wird dabei vorausgesetzt, daß die Bestandtheile des Ferments nichts hervorbringen.

Thénard hat diese Frage mit größerer Zurückhaltung behandelt, und nimmt an, daß von 100 Th. Zucker 46,8 Th. Kohlensäure und 49,38 Th. Alkohol gebildet, und 3,92 Th. Kohlenstoff auf eine andere Weise verwendet werden, die sich aber gegenwärtig aus den Versuchen nicht mit Sicherheit bestimmen läßt. Thénard bemerkt ferner, daß das Ferment Stickstoff enthalte, daß man aber in den Fällen, wo man das Ferment durch überschüssigen Zucker völlig zerstören läßt, den Stickstoff weder in dem Gase noch in einer der in der Flüssigkeit enthaltenen löslichen Verbindungen, noch in der weißen, unlöslichen, auf dem Boden der Flüssigkeit zurückbleibenden Materie wieder findet. Diels beweist gerade nicht, dass hierbei der Stickstoff verschwindet, dass aber die zur Erforschung dieses Gegenstandes anzustellenden Versuche mit weit größerer Genauigkeit, als seither geschah, bis in die kleinsten Einzelnheiten angestellt werden müssen.

c) Die gegohrene Flüssigkeit. Ich führte schon an, daß dieselbe nun, statt des Zuckers, Alkohol enthält. Obgleich der Alkohol ein flüchtiger Körper ist, so bleibt er doch in der Flüssigkeit aufgelöst zurück. Man hat zwar neuerlich finden wollen, daß das Kohlensäuregas eine bedeutende Menge davon mit sich wegführe, aber Gay-Lussac hat gezeigt, daß dieß kein halbes Proc. von der Menge des gebildeten Alkohols betragen könne; denn diese Wegführung ist nur ein Product von der Tension der Flüssigkeit bei der Temperatur, bei welcher die Gährung geschieht, und wird auf der einen Seite von der Menge des weggehenden Kohlensäuregases, und auf der anderen von der relativen Menge des Wassers und Alkohols begränzt.

Außer Alkohol enthält ein gegohrener Pflanzensaft solche Stoffe, welche durch die Gährung keine Veränderung erlitten haben, und die von ungleichen Flüssigkeiten von verschiedener Natur sind, und z. B. aus Extraktivstoff, Salzen, Mannazucker u. a. bestehen können.

Wird eine Auflösung von reinem Zucker mit gewaschener Hefe in Gährung versetzt, so bekommt man nach Beendigung der Operation eine alkoholhaltige Flüssigkeit, die bei der Destillation einen mit Wasser verdünnten Alkohol giebt, und wird das in der Retorte zurückbleibende letzte Viertel der Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgedampft, so bleiben, nach Thénard, 4 Procent vom Ge-· wicht des angewendeten Zuckers einer extraktähnlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse zurück, die ekelhaft schmeckt, schwach sauer reagirt, aber weder Stickstoff noch ein Ammoniaksalz enthält, und von welcher Thénard vermuthet, dass dazu vielleicht der Ueberschuß von Kohlenstoff verwendet worden sei, welchen der Zucker mehr, als die von Gay-Lussac angenommene Zusammensetzung voraussetzt, enthält. Die Eigenschaften dieser Substanz sind inzwischen nicht näher untersucht worden. - Es ist klar, dass wenn diese Substanz immer zugleich mit dem Alkohol gebildet wird, die Zersetzung des Zukkers bei der Weingährung nicht so einfach ist, wie sie aus der Berechnung von Gay-Lussac folgen würde, so wie auch, daß die berechneten Quantitäten von Kohlensäuregas und Alkohol niemals in der Wirklichkeit erhalten werden können.

Gegohrene Getränke. Ehe ich zur Beschreibung des reinen Alkohols komme, will ich zuvor die gegohrenen Flüssigkeiten abhandeln, die im allgemeinen Leben bereitet und zu Getränken gebraucht werden, und die man Wein, Bier etc. nennt.

### Wein.

Der Wein wird auf folgende Art gewonnen: die Weintrauben werden in ein Faß geschüttet und darin zerquetscht, was häufig dadurch geschieht, daß ein Mensch mit bloßen Füßen sie zertritt; diese Masse wird nun mitunter, so wie sie ist, gähren gelassen oder sie wird von den Kernen und Schalen durch eine eigens dazu eingerichtete Presse befreit. Sie wird hierauf in offene Kufen von Holz oder Stein gebracht, die theils mit einem Deckel bedeckt, theils offen gelassen werden und in einem Keller stehen, worin der Traubensaft einer Temperatur von + 10° bis 15° ausgesetzt ist. Er fängt dann bald an zu gähren, was sehr lange anhält. Wenn die Gährung abzunehmen anfängt, wird sie wieder von Neuem dadurch in Gang gebracht, dass man vermittelst eines Stabes die Masse umrührt, was auch in Frankreich oft auf die umreinliche Weise geschieht, daß eine nackte Person in die Kufe steigt und darin herumgeht, bis Alles umgerührt ist \*). Die Gährung tritt hierauf wieder ein, und wenn nun auch diese beendigt ist, so klärt sich der Wein und wird auf Tonnen oder Fässer gelassen. Während des Aufbewahrens in diesen, gährt er noch weiter fort, anfangs unter Absetzung von Hefe, die sich aber größstentheils zu Boden setzt, wo sie von zweifach weinsaurem Kali befestigt wird, welches sich zugleich in dem Grade absetzt, als sich mehr Alkohol im Wein erzeugt, wodurch sich das Vermögen der Flüssigkeit, das saure Salz aufgelöst zu erhalten, vermindert. Diese abgesetzte Masse wird Weinstein (Tartarus) genannt, und enthält das erwähnte. durch weinsauren Kalk verunreinigte Salz, Hefe, Extraktabsatz und fremde Körper, die beim Abziehen der gegohrenen Flüssigkeit auf Tonnen mitgefolgt sind, und z. B.

945

,

<sup>\*)</sup> Thénard bemerkt, dass hierbei viele Menschen das Leben ver-

lieren, indem sie von dem Kohlensäuregase erstickt werden?

aus Theilchen von Schalen, Stengeln u. dergl. bestehen. Man unterscheidet rothen und weißen Weinstein. Ersterer ist röthlich und enthält etwas Farbstoff aus den rothen Weinen, letzterer dagegen ist schmutzig braun- oder graugelb.

Die besseren Weinsorten werden zuletzt auf Flaschen gezogen und gut verkorkt, worin sie lange aufbewahrt werden können, und dabei um so besser werden, je älter sie werden. Es müssen dabei die Flaschen liegen, damit der Kork feucht erhalten werde, weil er sonst allmählich eintrocknen und weniger dicht schließen würde. Beim Liegen auf den Flaschen setzt oft der Wein noch mehr Weinstein ab, und dabei finden sich nicht selten regelmäßige, wiewohl nur kleine Krystalle von zweifach weinsaurem Kali. Die Ursache, warum der Wein beim Liegen auf Flaschen besser wird, ist noch nicht genau bekannt. Man glaubt, dass diese Verbesserung in der Vermehrung des Alkoholgehalts bestehe, was wohl schwerlich der Fall sein kann, da man die demselben entsprechende Entwickelung von Kohlensäure im Wein nicht findet. Dagegen bekommt der Wein beim langen Liegen auf Flaschen einen eigenen, für Weinkenner angenehmen Geruch, den man die Blume (bouquet) des Weins zu nennen pflegt, und der oft, ohne Rücksicht auf den größeren oder geringeren Alkoholgehalt, den Werth des Weins beim Verkaufe bestimmt. Was eigentlich der riechende Stoff ist, ob ein neugebildetes flüchtiges Oel, eine Aetherart oder etwas Aehnliches, ist nicht bekannt. Wein, welcher lange in Gefäßen von Holz aufbewahrt wird, erleidet eine Verbesserung in seinen Eigenschaften, die von einer Verminderung des Volums begleitet ist, und weshalb es nöthig wird, solchen Wein öfters nachzusehen und aufzufüllen, wenn er nicht sauer oder schimmelig werden soll. Diese Verbesserung beruht auf der Eigenschaft des Holzes, sich inwendig mit einer weniger alkoholhaltigen Flüssigkeit, als der Wein ist, zu benetzen, und wenn nun das Holz äußerlich nach und nach eintrocknet, während das Abgedunstete von Innen ersetzt wird, so verfliegt das Wasser

in einem größeren Verhältniß, als dem Alkoholgehalt des Weines entspricht, welcher dadurch im Weine in relativer Menge zunimmt. Dieselbe Verbesserung bekommt der Wein, nach der Entdeckung von Sömmering, wenn er in einem Glasgefäß, dessen Oeffnung luftdicht mit einer feuchten Ochsenblase zugebunden ist, mehrere Monate an einer temperirten Stelle stehen gelassen wird. Die Ochsenblase ist eine hygroscopische Substanz, die auf der Aufsenseite trocknet, und auf der inneren von dem Wassergas in der über dem Weine stehenden Luft feucht erhalten wird, wodurch das Wasser in größerem Verhältnisse, als der Alkohol, durch die Blase, wegdunstet, und der Wein dadurch um so stärker wird. Sowohl die Veredelung auf Fässern als die durch die Blase, geht schneller in einer Temperatur von + 18° bis 25°, als im Keller vor sich, und unter der Blase wird der Wein in einigen Monaten in einem gleichen Grade veredelt, wie auf Fässern in mebreren Jahren.

Nicht alle Weine werden durch das Alter verbessert; einige werden sauer, ungeachtet sie gut verkorkt sind, andere werden schleimig (lang) und verlieren an Annehmlichkeit. Man glaubt, daß die Ursache hiervon in einem Ueberschuß oder in einer unrichtigen Beschaffenheit des in den Trauben enthaltenen Pflanzeneiweißes liege, welches bei der ersten Gährung nicht vollständig als Hefe niedergefallen ist.

Die verschiedene Farbe der Weine hängt von mehreren Umständen ab. Die rothen Weine haben ihre Farbe von den Schalen der rothen oder blauen Trauben, mit denen der Wein gähren gelassen wird, und deren, durch die freie Säure des Traubensaftes gerötheter Farbstoff in dem Maaßse aufgelöst wird, als die Flüssigkeit bei der Gährung alkoholhaltig wird. Außer diesem Farbstoff nimmt der Wein aus den blauen Schalen auch eine nicht unbedeutende Portion Gerbstoff auf, welcher dem rothen Wein einen zusammenziehenden Geschmack und die Eigenschaft ertheilt, mit Eisensalzen oder eisenhaltigem Wasser die Farbe in Schwarzbraun umzuändern. — Die Weinhändler verfälschen öfters den rothen Wein auf die Weise, daß sie Wein mit anderen Farb- und Gerbstoffen, wie z. B. Brasilienholz, Heidelbeeren, Hollunderbeeren (sowohl von Sambucus nigra als Ebulus), rothen Rüben etc., färben. Mehrere Chemiker haben Mittel aufzufinden gesucht, wodurch sich diese Verfälschungen entdecken lassen.

Vogel schlägt vor, den zu untersuchenden Wein mit einer Auflösung von Bleizucker zu vermischen; der ächte, unverfälschte Wein giebt damit einen grüngrauen Niederschlag, während derselbe indigblau wird, wenn die Farbe des Weins von Brasilienholz, Hollunderbeeren oder Heidelbeeren herrührt, und roth, wenn der Wein mit Fernambuk, Sandelholz oder rothen Rüben gefärbt ist. Der Wein selbst wird farblos, wenn die Farbe von Brasilienholz oder Heidelbeeren herrührte, bleibt aber roth bei Hollunderbeeren, selbst wenn das Bleisalz im Ueberschußs zugesetzt wird. Vogel giebt ferner an, daß Kali, zu einem mit Brasilienholz gefärbten Wein gesetzt, demselben eine rothbraune Farbe ertheilt, dagegen aber eine grüne, wenn er mit Heidel- oder Hollunderbeeren gefärbt war. Kalkwasser giebt in ächtem rothen Wein einen gelbbraunen Niederschlag, in mit Brasilienholz gefärbtem einen rothbraunen, mit Hollunder- oder Heidelbeeren einen grünen, und der mit rothen Rüben gefärbte verliert dadurch die Farbe und wird gelb, wird aber von Säuren wieder roth. Indessen sind diese Proben nicht ganz zuverlässig in Absicht auf den ächten Wein, dessen Farbstoff, je nach dem verschiedenen Alter des Weins, ungleiche Reactionen giebt. Junger rother Wein z. B. wird von Bleizucker gewöhnlich blau gefärbt. Nees von Esenbeck hat daher eine andere Probe vorgeschlagen, welche die Verfälschung sicherer anzeigen soll. Nach ihm soll man 1 Th. Alaun in 11 Th. Wassers, und 1 Th. kohlensaures Kali (gereinigte Pottasche) in 8 Th. Wassers Man vermischt den Wein mit einem gleichen auflösen. Maals von der Alaunauflösung, wodurch seine Farbe heller wird. Hiezu gießst man nun nach und nach von der Kaliauflösung, mit der Vorsicht, daß nicht der ganze Thonerdegehalt niedergeschlagen wird. Die Thonerde wird dann mit dem Farbstoff des Weins gefällt und bildet damit eine Lackfarbe von verschiedener Nüance, je nach der ungleichen Farbstoffart, und die, durch überschüssig zugesetztes Kali, eine andere, für die verschiedenen Farbstoffe verschiedene, Farbennüance bekommt. Um eine solche Weinprobe zu machen, muß man ächten rothen Wein zur Vergleichung haben, weil es niemals möglich ist, sichere Vergleichungen mit Farben anzustellen, die man nur im Gedächtniß hat. Diese Vergleichung geschieht am besten 12 bis 24 Stunden nach dem Niederschlagen. Nees von Esenbeck giebt an, daß, bei Anstellung dieser Probe mit ächtem rothen Wein, der Niederschlag von Thonerde mit dem Farbstoff schmutziggrau, mit einem deutlichen Stich in's Rothe, ausfiel, während die Flüssigkeit, in dem Maaße der Ausfällung der Thonerde, fast farblos wurde. Bei Ueberschuß von Kali wird der Niederschlag aschgrau und die Farbe löst sich in der Flüssigkeit auf, die davon braun wird. Portionen von demselben Wein, mit andern rothen Farbstoffen noch mehr gefärbt, gaben folgende Reactionen. Mit den Blättern von Papaver Rhoeas: graubrauner Niederschlag, die Flüssigkeit behielt einen Theil ihrer Farbe, und überschüssiges Kali machte den Niederschlag schwarzgrau; mit den Beeren von Ligustrum vulgare: violettbrauner Niederschlag und violette Flüssigkeit; ersterer wurde von überschüssigem Kali bleigrau; mit den Blumenblättern von rothen Stockrosen, Alcea rosea, dieselbe Reaction; mit Heidelbeeren: blaugrauer Niederschlag, dessen Farbe von Kali nicht besonders verändert wurde; mit den Beeren von Sambucus Ebulus: violetter Niederschlag und eben so die Flüssigkeit, ersterer wurde von Kali dunkel blaugrau; mit Kirschen: schön violetter Niederschlag; mit Brasilienholz: violettgrauer Niederschlag; mit Fernambuk: rosenrother Niederschlag. Bei der Färbung des Weines ist es gleichgültig, ob sie vor oder nach der Gährung geschehen ist, weil die Reactionen des Farbstoffs in Folge des Gährungsprozesses nicht verändert werden.

Die sogenannten weißen Weine sind bekanntlich eigentlich alle gelb, dunkelgelb oder gelbbraun, und diese Farbe rührt von darin aufgelöstem Extraktivstoff her. Eine dunklere Farbe giebt gewöhnlich einen stärkeren Wein, der aus einem concentrirteren und an Extraktivstoff reicheren Saft entstanden ist, zu erkennen.

Der Geschmack des Weines hängt zum Theil vom Alkohol ab; aber Weine von verschiedenen Arten haben gewöhnlich auch verschiedenen Geschmack, was von den, außer dem Alkohol im Weine enthaltenen, anderen Bestandtheilen abhängt. Unzerstörter Zucker macht die Weine süß; ein eigenthümlicher Bestandtheil in den sogenannten Muscatellertrauben bleibt bei der Gährung unverändert und ertheilt dem Muscatwein seinen Geschmack; freie Weinsäure, saures weinsaures Kali, und, bei verdorbenen Weinen, Essigsäure machen den Wein sauer \*). Im Allgemeinen werden die Weine auf der nördlichen Gränze für die Cultur der Weintrauben sauer, und in wärmeren Climaten alkoholreicher oder, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, stärker.

Einige Weine werden, wenn sie noch vor beendigter Gährung auf Flaschen gefüllt werden, dadurch moussirend. Diefs beruht darauf, dafs das sich bildende Kohlensäure-

<sup>\*)</sup> Ehemals pflegte man mituater die Säure im Weine durch hineiagelegtes Blei wegzunehmen, wodurch etwas Bleizucker entstand, welcher den Wein süls machte. Die giftigen Wirkungen eines solchen bleihaltigen Weines gaben zur Ausmittelung von strengen Proben Anlafs. Man fand eine solche in einer Auflösung von Schwefelcalcium in verdünnter Salzsäure oder Weinsäure, wodurch das Blei als Schwefelblei mit schwarzer Farbe niedergeschlagen wurde, während ein etwaiger Eisengehalt im Weine in der Salzsäure aufgelöst blieb. Von dieser Verfälschungsart hat man wohl heut zu Tage keine Beispiele mehr, und wenn Weiu sauer zu werden anfängt, so nimmt man die Säure durch Einblasen weg, was so geschieht, dass man, mittelst eines Blasebalgs, Luft lange durch den Wein bläst. Dabei riecht die aus dem Weinfals kommende Luft nach Essig, und der Wein wird weniger sauer, aber schwächer. - Weine, welche in Folge der freien Säure im Traubensaft sehr sauer sind, werden kurz nach dem Auskeltern durch Zusatz von Kreide verbessert, wodurch weinsaurer Kalk niedergeschlagen wird.

gas nicht entweichen kann, sondern in der Flüssigkeit zurückgehalten wird und beim Oeffnen der Flaschen mit Aufbrausen weggeht. Solche Weine werden in der Champagne und Bourgogne in Frankreich bereitet, und neuerlich hat man angefangen Fabriken von moussirenden Weinen anzulegen, die man künstlichen Champagner nennt. Da sich bei der Entwickelung des Kohlensäuregases noch eine kleine Menge Hefe abzusetzen fortfährt, so stellt man die Flaschen, nach der Angabe von Thénard, auf die Korke, und wenn sich die Hefe abgesetzt hat, so öffnet man sie nur gerade so weit, als zur Austreibung der Hefe nöthig ist, worauf man den Kork wieder eindrückt und festbindet, und sich der Wein nun in den Flaschen klar erhält. --- Man kann Wein künstlich mit Kohlensäuregas, auf dieselbe Art wie Wasser, imprägniren, und durch Einlegen von einer entzweigeschnittenen großen Rosine in eine Flasche gewöhnlichen Weins und Zubinden des Korkes bekommt man öfters den Wein nach einigen Monaten moussirend.

Die Zusammensetzung des Weins ist, nach Farbe und Geschmack zu schließen, verschieden. Die allgemeinen Bestandtheile aller Weine sind: Wasser, Alkohol, unzerstörter Zucker, Gummi, Extraktivstoff, theils noch unveränderter von den Trauben her, theils durch die Gährung auf Kosten des Zuckers gebildeter (vergl. pag. 944.), freie Essigsäure, saures weinsaures Kali, weinsauren Kalk, weinsaures Thonerde-Kali (vorzüglich in deutschen Weinen), schwefelsaures Kali und Kochsalz, zu welchen Bestandtheilen in den rothen Weinen noch Gerbstoff und rother Farbstoff kommt, welcher letzterer, nach Robiquet, soll krystallisirt erhalten werden können. - Die Verschiedenheit in den relativen Mengen dieser Bestandtheile, so wie die specifischen Verschiedenheiten im Extraktivstoff u. dgl., machen die so mannigfaltigen Weinsorten aus.

Der Alkoholgehalt des Weins ist sehr verschieden, theils nach den verschiedenen Ländern und Climaten, theils für dasselbe Land nach dem verschiedenen Boden. verschiedenen Sommern und verschiedener Behandlung der Trauben. Ich erwähnte, daß in wärmeren Climaten der Wein stärker werde, weil der Traubensaft mehr Zucker und weniger freie Säure als in kälteren enthalte; auf gleiche Weise wird der Wein besser in warmen und trockenen Sommern, als in kühlen und feuchten. Man erhält einen stärkeren Wein, wenn die Trauben nicht eher gebrochen werden, als bis sie am Stocke schon so weit eingetrocknet sind, daß sie runzlich zu werden anfangen, oder wenn ein Theil Traubensaft bis zu größerer Concentration abgedampft und dann dem nicht abgedampften Saft beigemischt wird (Sect, Vino secco, Ausbruch), oder wenn die Trauben auf Stroh ausgebreitet liegen gelassen werden, bis sie durch das Eintrocknen runzelig geworden sind (Vin de paille), oder wenn Traubenzukker, Rohrzucker oder brauner Syrup dem ausgepreßten Traubensaft vor dem Gähren zugesetzt wird.

Der Alkoholgehalt des Weins ist von mehreren Chemikern untersucht worden, unter der Voraussetzung, daß die Quantität davon bei Wein von denselben Arten immer einigermaaßen gleich sei. Folgende tabellarische Aufstellung von Weinen zeigt, nach den Versuchen von Brande, den verschiedenen Gehalt an Alkohol, letzteren im höchst concentrirten Zustand und in Procent vom Volum der Flüssigkeit gerechnet:

Portwein	19,82	bis	24,95
Madeira	18,0	bis	22,61
Constantia	•		18,29
Lacrymä Christi			18,24
Xeres (Sherry)	17	bis	18,37
Lissabon			17,45
Rother Madeira			17,04
Cap Madeira			16,77
Cap Muscat			17,00
Calcavello			16,76
Weißer Hermitage			16,14
Malaga			15,98
Roussillon			15,96
			-

Syracusa		14,15
Rother Bordeaux	12	bis 15,11
Tinto		12,32
Bourgogne	11	bis 12,32
Graves		11,84
Weifser Champagner		11,84
Frontignan		11,84
Cote roti		11,36
Rheinwein	8	bis 13,31
Rother Champagner		10,65
Tokayer		10,46

Julia Fontenelle hat eine Vergleichung zwischen französischen Weinen angestellt und den Alkohol in Procent vom Volum der Flüssigkeit angegeben, aber den Alkohol zu 19 Graden, d. h. solchen, der nur 49,1 Procent wasserfreien Alkohol enthält; ich will davon nur wenige herausheben:

Rives saltes	21,8
Lapalme	20,93
Lunel	18,10
Carcassonne	17,22
Frontignan	16,90
Bourgogne	14,75
Bordeaux	14,73
Champagne	12,20
• •	•

Man sieht daraus, daß Fontenelle's Versuche einen geringeren Alkoholgehalt gegeben haben, als die von Brande.

Fabbroni suchte zu beweisen, daß der Wein nicht fertig gebildeten Alkohol enthalte, und zur Stütze seiner Ansicht führte er an, daß man aus einem Gemische von Wasser und Alkohol, durch Zusatz von hinlänglich trockner Pottasche, selbst sehr kleine Mengen von Alkohol abscheiden könne, was aber mit Wein nicht glücke. Er nahm daher an, daß sich der Alkohol erst bei der Destillation des Weines bilde; aber Brande zeigte, daß wenn der Extraktivstoff des Weins zuerst durch basisch essigsaures Blei ausgefällt werde, der Alkohol dann durch Pottasche abgeschieden werden könne, und Gay-Lussac fand, daß man durch Schütteln mit fein geriebenem Bleioxyd, vor dem Zusatz von Pottasche, dasselbe bewirken könne, so wie auch, daß man bei gewöhnlicher Lufttemperatur, in einem luftleeren Destillationsapparat, mit künstlich abgekühlter Vorlage, aus Wein Alkohol gewinnen kann.

Beerenweine sind gegohrene, wie Wein behandelte Beerensäfte. Diese enthalten gleichwohl niemals so viel Zucker, dass der aus ihnen gewonnene Wein spirituös genug wird; man setzt daher dem Beerensafte Rohrzukker, bis zu ein Pfund auf die Flasche, zu, und läßt ihn damit gähren. Geschieht die Gährung auf Kosten des im Safte natürlich enthaltenen Gährungsstoffs nicht vollständig, so setzt man, wenn in der Flüssigkeit, ungeachtet sie noch süls schmeckt, die Gährung aufhört, eine kleine Portion Bierhefe zu. Nach beendigter Gährung wird der klare Wein auf hölzerne, damit ganz anzufüllende Gefäße gebracht, und nach Verlauf von 3 bis 6 Monaten auf Flaschen gefüllt. Man kann auf diese Weise ganz starken und alkoholhaltigen Wein erhalten; aber die in unsern Beeren gewöhnlich enthaltene Menge freier Säure macht diese Weine weniger angenehm, und bewirkt, daß sie, in einiger Menge genossen, immer einen nachtheiligen Einfluß auf den Magen äußern. Die besten Weine dieser Art erhält man von schwarzen Johannisbeeren (Ribes nigrum) und Faulbaumbeeren (Prunus Padus). Nach der Untersuchung von Brande, enthielt ein in England bereiteter Wein von schwarzen Johannisbeeren 19, und ein Stachelbeerwein 11 Proc. wasserfreien Alkohol. Man bereitet auch Wein von Stärkezucker, indem man diesen in Wasser auflöst und durch Zusatz von Hefe in langsame Gährung versetzt. Die auf diese Weise sich bildende spirituöse Flüssigkeit hat im Geschmack mit Madeirawein Aehnlichkeit, und überhaupt kann man durch Zusatz von verschiedenen Stoffen, Weine dieser Art von verschiedenem Geschmack erhalten. Ich bin überzeugt, daß ihre Bereitung mit der Zeit in denjenigen Ländern, de-

deren Boden und Klima sich für den Weinbau nicht eig-. net, ganz allgemein werden wird.

#### Bier.

Die verschiedenen Arten von Bier sind, mit Hopfenextrakt versetzte, Infusionen von Malz, die als Getränk noch allgemeiner als Wein gebraucht werden, zumal in Ländern, wo die Weinrebe nicht wächst.

Ich erwähnte schon oben, daß Malz geschrotene Gerste ist, die nach dem Hervortreten des Keims durch Trocknen getödtet ist. Während des Keimens wird Stärke, durch den Einfluß des Pflanzenleims, zuerst in Stärkegummi, und darauf in Zucker umgewandelt. So wie das Leben in dem Saamenkorn durch das Trocknen erlischt, enthält es daher unveränderte Stärke, Stärkegummi und Stärkezucker. Die beiden letzteren werden, nebst einem Antheil Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß aus dem Malz von Wasser aufgelöst.

Die Malz-Infusion wird Würze genannt. Sie wird, je nach Behuf, von ungleicher Stärke gemacht. Man fängt damit an, grob zermahlenes Malz, Malzschrot, zuerst mit lauem Wasser, und darauf mit warmem Wasser zu übergießen, so daß das Ganze zuletzt eine Temperatur von + 75° bis 80° bekommt. Die Masse wird während dessen wohl umgerührt und dann einige Stunden lang stehen gelassen. Dabei fährt die Umwandelung der Stärke in Gummi und Zucker fort, und die Süßsigkeit der Flüssigkeit nimmt ganz merklich zu. Das Aufgelöste wird dann von dem ungelösten Theile abgezapft und die Flüssigkeit gekocht. Bei diesem Kochen wird sehr viel Stärkegummi in Zucker verwandelt. Um die Neigung, sauer zu werden, welche sehr oft bei Auflösungen eintritt, die Stärkegummi enthalten, zu verhindern, setzt man bei dicsem Kochen Hopfen zu, wodurch die Würze einen aromatisch bitteren Geschmack bekommt. Sie muß, wenn die Operation im Großen geschieht, schnell bis zu der Temperatur abgekühlt werden, wobei die Hefe zugesetzt wird, und die ungefähr + 22° ist, weil sie sonst wäh-111. 61

rend eines langeamen Abkühlens in bedeutendem Grade sauer zu werden anfängt. Sie wird darauf vermittelst Hefe in Gährung versetzt, wobei man ihren Wärmegrad unverändert zu erhalten sucht. Wenn die Gährung fast beendigt ist, wird die Flüssigkeit auf Fässer gezapft, worin die letzte Gährung vor sich geht und die Flüssigkeit sich klärt. Wird sie hierauf, kurz zuvor, ehe noch alle Gährung aufgehört hat, auf Flaschen gefüllt und diese verkorkt, so wird die Flüssigkeit moussirend und als Getränk weit angenehmer und erfrischender.

Ist die gegohrene Flüssigkeit sehr concentrirt, so wird sie Doppelbier genannt und enthält von 5 bis 8 Proc. wasserfreien Alkohol. Mehr verdünnt bekommt sie den Namen Dünnbier. Letzteres wird theils unmittelbar so dünn gebraut, theils auf die Art gemacht, daß man starkes, am besten aufgekochtes und wieder erkaltetes Bier mit Wasser verdünnt. Es enthält von 2 bis 4 Procent Alkohok

Porter, der in großer Menge vorzüglich in England gebraut wird, ist ein Bier, zu dessen Bereitung man ausgezeichnet guten Hopfen und, außer gewöhnlichem Malz, eine gewisse Portion von Malz anwendet, welches bei einer so hohen Temperatur getrocknet ist, daße es angebrannt schmeckt, ohne inwendig braun auszusehen. Der starke und moussirende Porter, der Brown-Stout der Engländer, enthält, nach Brande, 64 Proc. wasserfreien Alkohol, während der schwächere Porter, ihr Table-Beer, nicht mehr als 3,89 Proc. enthält \*).

Die aus Malz und Hopfen bereiteten Getränke enthalten, außer Wasser und Alkohol, Lupulin (pag. 869.),

<sup>\*)</sup> In Rufsland wird, unter dem Namen Qvaas, ein Getränk bereitet, indem man 9 Theile Roggenmehl mit I Th. ungetrocknetem Roggenmelz und Wasser zu einem Brei vermischt und diefs einige Tage lang an einem warmen Ort, z. B. in einem erkaltenden Backofen, stehen läfst. Die Masse wird dabei ganz süfs. Hiervon wird aun eine klare Würze bereitet, die auf Fässer gezepft und durch Zusatz von Hefe in eine langsame, oder, wie man es neant, kalte Gährung versetzt wird, nach deren Beendigung das Getränk fertig ist.

Stärkegummi, Zucker, Pflanzenleim, braunen Extraktivstoff, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, die in freier Phosphorsaure und Essigsaure aufgelöst sind. Bei Zusatz von Ammoniak werden diese Erdsalze in großer Menge aus starkem Bier und Porter gefällt: beim Abdampfen hinterlassen diese Getränke gewöhnlich einen braunen, klebrigen Syrup oder extraktähnliche Masse, deren Menge sehr bedeutend ist, weshalb sie auch in so hohem Grade nährend sind.

#### Aepfelwein und Meth.

Aepfelwein oder Cider wird eine gegohrene Flüssigkeit genannt, die vorzüglich im nördlichen Frankreich und einigen Gegenden von Deutschland das allgemeine Getränk des Volkes ausmacht. Er wird von reifen Aepfeln, wenn auch nicht immer den besseren Sorten, bereitet, indem dieselben zerquetscht und ausgepreßt werden. Der ausfließende Saft wird in Fässern im Keller in Gährung gehen gelassen, die oft erst im Monat März eintritt; nachdem sie eine Zeit lang angehalten, wird die Flüssigkeit häufig auf Flaschen gefüllt und verkorkt und wird dadurch moussirend. — Die ausgepreßte Aepfelmasse wird gewöhnlich noch mit kochendheißem Wasser übergossen und noch einmal ausgepreßt, wodurch man eine geringere Sorte Aepfelwein erhält.

Durch gleiche Behandlung von Birnen wird der Birnwein, Poirée oder Perry, gewonnen, der gewöhnlich durch die Kerne einen weniger angenehmen Beigeschmack hat.

Meth, welcher den Wein der ältesten Vorfahren der Schweden ausmachte, wird bereitet, indem man 1 Th. Honig in 23 Th. kochenden Wassers auflöst, mit verschiedenen aromatischen Stoffen, wie Gewürznelken, Muskatblüthen u. a. und einer Portion Malzschrot versetzt, und durch ein hineingelegtes Stück geröstetes Brot, welches zuvor in Bierhefe getaucht worden ist, in Gährung versetzt. Der scandinavische Meth enthielt gleichwohl nicht die eben genannten Aromata, sondern soll eine Infusion von getrockneten Schlüsselblumen (Primula veris), welche

61 \*

# Branntwein.

mit Honig versetzt in Gährung gebracht wurde, gewesen sein.

### Branntwein.

Mehrere gegohrene Flüssigkeiten werden nur zu dem Endzweck bereitet, um daraus den Alkohol abzuscheiden, wobei man keine Rücksicht auf solche Einmengungen nimmt, welche die gegohrene Masse, so wie sie ist, zum Genießen unbrauchbar machen. Solche sind die sogenannten Branntweinmaischen.

Der Branntwein wird theils aus Getreide, theils aus Kartoffeln gewonnen, welche letztere nun am Allgemeinsten dazu angewendet werden.

Getreide-Branntwein. Hierzu können die gewöhnlichen Getreidearten gebraucht werden; der Waizen giebt am meisten, und der Hafer am wenigsten. Roggen und Gerste werden am Allgemeinsten, und gewöhnlich gemengt, angewendet. Zuweilen nimmt man ein Gemenge von Roggen, Gerste und Hafer. Auf 7 Th. gemengtes Getreide setzt man 1 Theil Gerstenmalz. Die gemengte Masse wird zu einem groben Pulver gemahlen, welches man Schrot nennt. Es darf nicht in Mehl verwandelt werden, weil es sich in Vermischung mit Wasser so leicht gusammenklumpt. Dieses Schrot wird hierauf einer Reihe von, bestimmte Zwecke beabsichtigenden, Operationen unterworfen, die sich unter folgenden einbegreifen lassen: a) das Einteigen, welches eigentlich in der gleichförmigen und vollständigen Befeuchtung besteht. Es wird so gemacht, daß man zuerst kaltes und darauf kochendheißes Wasser in einen Bottich schüttet \*), so daß die

958

9

Temperatur des Wassers ungefähr + 38° wird. Dann bringt man unter beständigem Umrühren das Schrot in dieses Wasser, dessen Volum ungefähr gleich oder etwas geringer sein kann mit dem des Getreides, wovon das Schrot gemacht wurde. Die Masse wird nun lange und kräftig umgerührt, so dals das Ganze eine etwas steife teigartige Masse bildet. Klumpen werden mit Sorgfalt zerrührt, was besser geht, wenn die Masse nicht zu dünn ist. Was nicht zerrührt wird, geht nicht in Gährung und ist also für die Branntweingewinnung verloren. b) Das Einmaischen. Nachdem die Masse nun gleichförmig benetzt ist, wird ihr nach und nach, und unter beständigem Umrühren, kochend heißes Wasser zugemischt. Die Menge desselben ist im Allgemeinen unbestimmt und richtet sich sehr nach der Größe der Destillirapparate. Man giebt der Masse eine Temperatur von + 60°, und nachdem sie wohl unter einander gemengt ist, wird sie eine halbe Stunde lang ruhig stehen gelassen. Bei dieser Operation wird die Zuckerbildung aus der Stärke durch den Einfluß des Pflanzenleims eingeleitet, und auf der Vollständigkeit dieser Zuckerbildung beruht im Ganzen das Resultat der Operation. Darauf wird die Masse wieder von Neuem umgerührt und diels von Zeit zu Zeit wiederholt; man hat aber keine bestimmte Regeln für die zur Beendigung dieser Operation am besten sich eignenden Zeit; die Erfahrung hat gezeigt, daß bei langer Fortsetzung derselben Essiggährung eingeleitet und die Masse sauer wird, so dafs, was man auf der einen. Seite zu gewinnen glaubte, auf der anderen verloren ging. c) Die Abkühlung ist aus diesem Grunde nothwendig, sobald die Masse so suls, wie sie werden kann, geworden ist. Diels geschieht nach 3 bis 4 Stunden, oder sobald die Temperatur bis auf ungefähr + 40° gesunken ist, durch Zusatz von kaltem Wasser (das Stellen). Sobald hierdurch die Temperatur bis auf ungefähr + 25° bis 22° gefallen ist, folgt d) die Einmischung von Hefe. Dabei muß die richtige Qualität und Quantität derselben beobachtet werden. Im Allgemeinen rechnet man auf jede 5 Lispfund Schrot eine Kanne

gute Hefe. Nach Zusatz der Hefe wird wieder eine Viertelstunde lang gut umgerührt. Darauf bedeckt man den Bottich mit einem genau schließenden Deckel, dessen Undichtigkeiten wohl das Entweichen des sich bildenden Kohlensäuregases zulassen, der aber doch die Luft verhindert, sich mit dem im Bottiche befindlichen Kohlensäuregase auszuwechseln. Hierbei ist es oft nöthig, die Fugen des Deckels mit Lehm zu verschmieren. Kann die Luft mit der gährenden Masse in Berührung kommen, so wird Sauerstoff aufgesogen und ein Theil des gebildeten Alkobols durch Essiggährung zerstört. Die Gährung dauert gewöhnlich gegen 48 Stunden, doch ist diels nach der Temperatur der umgebenden Luft und nach der ungleich guten Beschaffenheit der angewandten Materialien verschieden. Man rechnet darauf, daß sie nach 36 Stunden ihr Maximum erreicht habe und während der folgenden 12 Stunden abnehme und aufhöre. Nach beendigter Gährung nimmt man sogleich e) die Destillation oder Abscheidung des Alkohols aus der Masse vor.

Kartoffel-Branntwein. Die Kartoffeln müssen zuerst gekocht werden, was gewöhnlich durch den Dampf von kochendem Wasser geschieht, und darauf werden sie zerrieben. Letzteres pflegt zwischen zwei Walzen zu geschehen, wobei aber nicht selten viel Kartoffelmasse zusammenklumpt und dann nicht in Gährung geht. Siemens, welcher sich viel mit dieser Art Branntwein zu brennen beschäftigt hat, glaubt gefunden zu haben, dals wenn man die gekochten Kartoffeln erkalten läßt, sie sich nicht mehr so gut zermahlen lassen. Er hat daher eine Einrichtung getroffen, wodurch das Zermahlen in demselben Gefäßse geschieht, worin die Kartoffeln durch den Dampf gekocht werden. Der Mechanismus davon ist ein horizontales eisernes Kreuz, auf dessen oberer Seite kleine 11 Zoll lange Messer in kleinen Abständen von einander sitzen. Das Kreuz wird durch eine Schraube in Bewegung gesetzt, welche dasselbe zugleich horizontal und auf und ab dreht, und so werden die Kartoffeln zerschnitten. Aber die Hauptsache bei dieser Zerkleinerung liegt wohl in

dem Umstand, daß Siemens auf jede Tonne (zu 63 schw. Kannen) Kartoffeln eine Auflösung von 1/2 Pfund calcinirter Pottasche setzt, die durch 11 Pfund gebranntem Kalk kaustisch gemacht und von dem Kalk abgeseiht worden ist. Die Ursache, warum die Stärke in den Kartoffeln beim Kochen nicht zu Kleister aufgelöst wird, liegt darin, dals die Stärke von geronnenem Pflanzeneiweils umschlossen ist. Diese Aggregation wird durch das Kali zerstört. welches das Pflanzeneiweiß auflöst und die Stärke frei läßt, die sich dabei in der Flüssigkeit auflöst. Auf diese Art bekommt man eine halbklare schleimige Brühe, die, wenn sie nicht bald in eine schleunig fortfahrende Essiggährung kommen soll, sogleich mit Eis abgekühlt oder in ein mit kaltem Wasser umgebenes kupfernes Gefäß gegossen werden muß. Diese Auflösung kann für sich nicht in Weingährung übergehen; sie wird deshalb mit einer Maische von 4 bis 1 vom Gewicht der Kartoffeln Gerstenmalz gut, und gerade dann vermischt, wenn diese Maische eben kalt geworden ist, worauf die gemengte Masse, durch Einpumpen von Wasser oder Einlegen von Eis, bis zu + 25° abgekühlt wird; dann setzt man die Hefe zu und rührt die Masse damit um. Diese Maische gährt vortrefflich und giebt viel und gute Hefe, word das im Alkali aufgelöste Pflanzeneiweils der Kartoffeln, das beim Sättigen des Alkali's mit Kohlensäure frei wird, wahrscheinlich hauptsächlich beiträgt. Auch hier muß der Gährbottich gut bedeckt sein. Der Vortheil dieser Auflösungsmethode von Siemens besteht darin, daß nicht allein das Pflanzeneiweiß vom Alkali aufgenommen wird. sondern auch die stärkehaltige Pflanzenfaser, wodurch also Alles, was in den Kartoffeln enthalten ist, nur die Schale ausgenommen, in die erhaltene Brühe übergeht. Bei der Einmengung der Maische wird, durch den Einfluß des löslichen Pflanzenleims der Gerste, die Kartoffelstärke in Zucker umgewandelt. Nach beendigter Gährung wird der Braintwein abgezogen.

Die Destillation dieser beiden Arten von so erhaltenem Branntweingut geschieht auf dieselbe Weise, und bezweckt also, den gebildeten Alkohol abzudestilliren. Da die Flüssigkeit nicht allein mit neu gebildeter Hefe, sondern auch mit einer Menge von unaufgelösten Theilen vom Schrot gemengt ist, die sich zu Boden setzen und anbrennen können, so muß die Flüssigkeit beständig umgerührt werden, bis sie in's Kochen kommt, wo dann die fortwährend aufsteigenden Gasblasen die Flüssigkeit in Bewegung erhalten. Bei gewöhnlichen Brennapparaten geschieht diels sehr einfach auf die Art, dals der Kessel offen gelassen und die Masse mit einem Stab umgerührt wird, bis sie zu kochen anfängt, worauf man den Helm aufsetzt und verklebt; aber hierdurch dunstet nicht unbedeutend Alkohol weg. Man hat daher die Verbesserung gemacht, dass man vermittelst eines Umrührers, der durch das Centrum des Helms geht und sich am Boden des Kessels in ein Kreuz endigt, die Masse in einer gleichförmigen Bewegung erhalten und das Anbrennen verhindern kann, nachdem schon der Helm aufgesetzt ist. Wird diels versäumt, so erleidet ein Theil der auf dem Boden liegenden ungelösten Substanzen eine trockne Destillation, brennt sich braun und bildet ein brenzliches Oel, wovon ein Theil mit dem Alkohol übergeht, der davon Geschmack und Geruch anninmt, verdorben wird, und den man daher angebrannt nennt.

Die Art der Destillation selbst kann sehr mannigfach sein, aber der Hauptsache nach zerfällt sie in zwei Methoden. Die eine besteht darin, daß aus dem Branntweingut eine sehr schwache alkoholhaltige Flüssigkeit abdestillirt wird, die nachher durch eine zweite Destillation eine stärkere oder den sogenannten Branntwein giebt. Bei der anderen dagegen sind solche Vorrichtungen getroffen, daß man gleich anfangs einen weniger wasserhaltigen Alkohol bekommt, den man nachher durch Verdünnung mit Wasser zu Branntwein macht.

Der Apparat für die gewöhnliche Methode und die Art, die ganze Operation vorzunehmen, soll im 4ten Theile dieses Werks beschrieben werden. Das Destillat, welches aus dem gegohrenen Branntweingut erhalten wird, heißt Lutter. Sein spec. Gewicht ist von 0,991 bis 0,977,

<del>9</del>62

und er enthält von 5 bis 17 Procent von seinem Volum wasserfreien Alkohol, je nachdem die Maische mit mehr oder weniger Wasser angemacht worden war. Außer dem Alkohol enthält dieser Lutter meistens auch etwas Essigsäure und Fuselöl (pag. 484.). Er wird einer zweiten Destillation unterworfen, und dabei geht nun die alkoholreichere Flüssigkeit, der eigentliche Branntwein, über. Der zuerst übergehende Theil ist sehr stark und wird Vorlauf genannt; dann nimmt der Alkoholgehalt beständig ab und der Fuselgehalt zu, so daß zuletzt, wenn man die Destillation fortsetzt, nur ein milchichtes Gemische von Fuselöl und Wasser übergeht. Es ist aber am besten, die Destillation nicht zu weit zu treiben und lieber beim nächsten Einmaischen die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit anstatt einer gleichen Menge Abkühlungswassers anzuwenden. Als ein Mittelverhältniß rechnet man 33 Berl. Quart 6 gradigen Branntwein (d. i. 1,654 Quart wasserfreien Alkohol) von jedem Lispfund Getreidemaische zu bekommen, und man hat selbst Beispiele, daß 41 Quart erhalten wurden. Von Kartoffeln rechnet man, auf eine Tonne von 63 Kannen, 9 Kannen 6 gradigen Branntwein (d. i. 4,41 Kannen wasserfreien Alkohol)\*).

Die bei der ersten Destillation in der Blase zurückbleibende Masse wird Branntweingespühl genannt. Sie enthält nur eine Auflösung von Extraktivstoff, von Pflanzenleim und Eiweiß, und von unzerstörter Stärke in Wasser und Essigsäure, welche letztere sich in der Maische durch Essiggährung bildet, der sich nie völlig vorbeugen läßt, und mit dieser Auflösung sind die Hülsen der Getreidekörner und ungelöste Portionen von Pflanzenleim und Eiweiß eingemengt. Für die Landwirthe ist diese Masse als Viehfutter von Wichtigkeit; das Vieh verliert indessen nicht selten durch die Säure in diesem Getränk die Zähne. — Die nach der zweiten Destillation in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit enthält Fuselöl, Essigsäure und eine geringe Menge Alkohol.

Die andere Art der Branntwein-Destilla-

<sup>\*)</sup> I schwed, Kanne = 24 Berl. Quart.

tion, welche zum Endzweck hat, gleich zum erstenmal einen weniger wasserhaltigen Alkohol oder Spiritus zu bekommen, gründet sich auf zwei Umstände, nämlich 1) den Alkoholgehalt in der Maische zu concentriren, und 2) erst bei einer höheren Temperatur, so viel als möglich ist, von den Dämpfen zu condensiren, und darauf den dampfförmig bleibenden Theil in eine gewöhnliche, mit kaltem Wasser umgebone Kühlgeräthschaft zu leiten und darin zu flüssigem Spiritus zu condensiren. Die Geräthschaft, die nach meiner Meinung am vollkommensten diesem Endzweck entspricht, ist die von Pistorius erfundene, oder der sogenannte Pistoriussche Apparat, der nun auch bei uns in Schweden in Gebrauch gekommen ist. Er besteht eigentlich aus zwei Blasen, einem Maischwärmer und zwei Eine von diesen Blasen steht über der Kühlanstalten. Feuerstätte. Die Dämpfe werden daraus in die zweite geleitet, welche durch die Condensirung der Dämpfe bald heiß wird, wodurch sich der Alkoholgehalt beider in dieser ansammelt, die dann eine weit alkoholreichere Flüssigkeit enthält; bei der Temperatur, die durch die Condensirung der Dämpfe darin entsteht, giebt diese Flüssigkeit Alkohol und Wasser in Dampfgestalt ab, aber ersteren in einem weit größeren Verhältniß gegen das Wasser, als es bei der ersten Blase möglich war. Dafs aller Alkohol aus der über dem Feuer stehenden Blase ausgetrieben ist, erkennt man daran, daß man eine Ableitungsröhre öffnet, welche die Dämpfe in einen kleinen neben der Blase stehenden Kühlapparat leitet, und prüft, ob die abfließsende Flüssigkeit dasselbe spec. Gewicht wie destillirtes Wasser hat; man läßt dann das Viehgetränk heraus und füllt die Blase mit der Flüssigkeit der zweiten, worauf die leere Blase mit neuer Maische gefüllt wird, die zuvor in einem dritten Gefäße, dem Maischwärmer, durch die Dämpfe der zweiten Blase, die das Gefäß durchströmen, ohne unmittelbar mit der darin enthaltenen Flüssigkeit in Berührung zu kommen, erwärmt worden ist. Da alle diese Flüssigkeiten schon zuvor nahe bis zu der Temperatur gekommen sind, welche sie bei der Destillation bekommen sollen, so fängt das Kochen und die Destillation in wenigen Augenblicken wieder an. Die Dämpfe aus der zweiten Blase gehen zuerst durch den Maischwärmer, worin sie die kalte Maische erwärmen, kommen dann in einen Kühlapparat, worin sie von warmem Wasser abgekühlt werden, und Alles, was sich in diesem condensirt, wird wieder in die Blasen zurückgeführt, weiß es Alkohol enthält. Zuletzt gehen die Dämpfe in das kalte Kühlfaß, worin sie condensirt und als Spiritus von 0,88 bis 0,90 spec. Gewicht ausfließen; ersterer zu Anfang, letzterer zu Ende einer jeden erneuerten Operation.

Dieser Apparat ist etwas zusammengesetzt und deshalb theurer als die gewöhnlichen, was aber durch seine Vortheile vielfach wieder eingebracht wird; denn 1) kann man damit in einer gleichen Zeit eine größere Menge Branntwein brennen; 2) wird die gebundene Wärme der Dämpfe zur Erhitzung und Destillation neuer Massen verwendet, wodurch man viel Brennmaterial erspart; 3) verliert man weniger von dem gebildeten Alkohol, weil der Rückstand besser ausgekocht wird, und man die Destillation des Lutters nicht nöthig hat, wobei oft 10 bis 15 Proc. Verlust an Alkohol zu rechnen ist; 4) bleibt das meiste Fuselöl zurück, weil die Temperatur in der zweiten Blase so niedrig ist, und weil ein guter Theil des mit übergehenden Oels wieder im Maischwärmer condensirt wird. Die erste Veranlassung zu dieser Art von Destillationsapparat wurde von einem französischen Destillateur, E. Adam in Montpellier, gegeben; er wurde nachher auf mehrfache Weise bis zu dem Apparat von Desrosnes abgeändert, bei welchem die Maische beständig oben einund unten abdestillirt ausfließt, wobei er einen concentrirten Spiritus von oben erwähntem spec. Gewicht und bisweilen einen noch alkoholreicheren gab. Aber es liegt ganz außer meinem Zweck, hier eine ausführliche Beschreibung von Apparaten zu geben.

Branntwein aus anderen Stoffen. In den Weinländern destillirt man den schlechteren Wein und auch die ausgepreßte Traubenmasse, nachdem man sie, mit Wasser gemengt, hat gähren lassen. Dieser Branntwein enthält weniger Fuselöl und dasselbe von weniger unangenehmem Geschmack (p. 483.). Er wird Franzbranntwein genannt.

Branntwein, der aus der bei der Zuckerbereitung erhaltenen braunen Melasse (p. 328.) gewonnen wird, indem man dieselbe nach der Verdünnung mit Wasser in Gährung versetzt und abdestillirt, heifst Taffia oder Rataffia. Eine stärkere Art von Branntwein ist der Rum, der von den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen Syrupen gewonnen wird. Aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden, bereitet man In Oestreich eine Art Branntwein, die Slivovitza genannt wird. Arak nennt man einen starken Branntwein, der aus Reis, oder aus den Saamen der Areca-Palme (Areca Catechu) bereitet wird. Alle diese Branntweinarten sind im Geschmack etwas von einander unterschieden, welcher Unterschied von flüchtigen Oelen herrührt, die in den Materialien, woraus der Branntwein bereitet wird, enthalten sind und bei der Destillation mit übergehen, und von denen sich der Alkohol oft sehr schwer trennen und reinigen läßt. So z. B. kann man durch Maceration von Reis in gewöhnlichem Branntwein demselben den Geschmack und Geruch von Arak geben, weil das den Arak characterisirende und im Reis enthaltene flüchtige Oel vom Branntwein ausgezogen wird. Wenn es darauf ankommt, den Geschmack des Branntweins als Getränk angenehmer zu machen oder ihm seine ursprünglichen unangenehmen Einmischungen zu benehmen, so destillirt man ihn noch einmal über Substanzen, welche flüchtige Oele enthalten. So entsteht z. B. durch Destillation des Branntweins über zerstoßene Wachholderbeeren der Genievre oder Gin, über Kümmel, Pomeranzenschalen u. dgl. der Kümmel- und Pomeranzenbranntwein, und wird in dem so gewürzten Branntwein so viel Zukker aufgelöst, als er aufzulösen vermag, so entstehen daraus die sogenannten Liqueure.

Der Branntwein wird zuweilen auf eine solche Weise

966

verfälscht, daß er für die Gesundheit schädlich werden kann. So wirft man bisweilen bei dem Abziehen des Lutters Tabacksblätter in die Blase, wodurch Narcotin mit dem Branntwein übergeht und denselben, bei geringerem Alkoholgehalt, berauschender macht. Diels läßt sich indessen leicht durch den Geruch entdecken. Zuweilen wird der Branntwein mit scharfen, den Gaumen reizenden Stoffen, wie z. B. Paradieskörnern, versetzt; diels entdeckt man durch's Abdampfen, wobei der scharfe Stoff zurückbleibt. Nicht selten ist der Branntwein kupferhaltig, wenn nämlich die Kühlgeräthschaft nicht rein gehalten war. Ist der Kupfergehalt nicht sehr groß, so scheidet er sich mit dem Fuselöl aus, und bildet dann eine pulverförmige oder auch flockige oder schmierige, schmutzig grüne Masse, wovon sich oft viel auf dem wollenen Seihtuch, durch das man den Branntwein bei der Destillation laufen läßt, absetzt, und worin sich der Kupfergehalt leicht vor'm Löthrohr entdecken läßt. Die Gegenwart des Kupfers im Branntwein selbst, entdeckt man durch Schwefelwasserstoffgas, wodurch er dann braun gefärbt wird. Manche Branntweinbrenner pflegen beim Destilliren arsenichte Säure in die Blase zu werfen; der übergegangene Branntwein enthält dann nicht selten Spuren von Arsenik, den man entdeckt, wenn man etwas Salzsäure zusetzt, den Alkohol abdunstet und Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Ein solches Verfahren ist höchst strafbar.

Wird der Branntwein aus Kartoffeln gewonnen, die zn verderben angefangen haben, so schwärzt sich bei der Destillation die Blase inwendig und der Branntwein enthält einen eigenen flüchtigen Stoff, welcher, wenn man an dem erwärmten Branntwein riecht, Augen und Nase reitzt und gerade wie eine Auflösung von Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden.

Der Franzbranntwein ist gewöhnlich gelb gefärbt von Extrakt, das er aus den Fässern, worin er aufbewahrt wurde, aufgenommen hat. Er besitzt aufserdem einen eigenthümlichen Geschmack, der zum Theil von Essigäther herrührt, welcher sich beim Gähren der Traubenschalen bildet, und der gewöhnlich zu Anfang der Destillation allein oder wenig alkoholhaltig übergeht, so dafs er für sich gesammelt und als solcher erkannt werden kann. Diels macht man künstlich nach, indem man zu jeder Flasche 6 gradigen, fuselfreien Branntweins 1 bis 2 Drachmen Essigäther setzt, und dann ihn mit gebrann. tem Zucker braungelb färbt. Er hat dann ziemlich große Aehnlichkeit mit dem Franzbranntwein, den man Cognac nennt. Den künstlich nachgemachten erkennt man an dem Rückstand von Zucker, den er beim Abdampfen läßt, und daran, daß dieser Rückstand nicht von Eisensalzen geschwärzt wird, wie es bei dem ächten Franzbranntwein der Fall ist.

#### Alkohok

Um diesen durch die Weingährung gebildeten Körper isolirt zu erhalten, hat man ihn von zwei Stoffen zu befreien, mit denen er im Branntwein gemischt ist, nämlich von Fuselöl und von Wasser.

Das Fuselöl ist die Ursache des unangenehmen Geschmacks im Branntwein, den man mit Fuselgeschmack Wenn man den Alkohol concentrirt, ohne bezeichnet. dieses Oel abzuscheiden, so verlieren sich Geschmack und Geruch nach diesem Oel, aber nur dadurch, daß der des Alkohols vorherrschend geworden ist, und jene kommen wieder, sobald man den Alkohol mit Wasser verdünnt oder ihn auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten läßt, worauf dieses nach dem zurückgebliebenen Fuselöl riecht. Alkohol, welcher + Fuselöl aus Getreide enthält, bekommt durch Verdünnung Fuselgeschmack, und wird bei einer gewissen Verdünnung durch die Ausscheidung des Oels opalisirend. Wird er dann der Kälte ausgesetzt, so gesteht das Oel und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Das Fuselöl vermindert das specifische Gewicht des Branntweins, vermehrt aber das vom Alkohol, weil sein eigenes zwischen dem dieser beiden liegt; deshalb erscheint ein stark mit Fuselöl versetzter Branntwein für das Areometer alkoholhaltiger, als er wirklich ist, und Alkohol, der Fuselöl enthält, kann nicht durch Abscheidung des Wassers zu dem niedrigeren specifischen Gewicht gebracht werden, welches dem reinen Alkohol eigenthümlich ist. Zur Abscheidung des Fuselöls hat man mehrere Methoden, Die beste ist, den Branntwein mit einer hinreichenden Menge gut ausgebrannter Kohle zu destilliren. Blutlaugenkohle ist am wirksamsten, nach ihr Knochenkohle, und am wenigsten wirksam Holzkohle; die letztere aber kostet am wenigsten und ist am leichtesten zu haben \*). Die Hauptsache hierbei ist, eine hinlängliche Menge anzuwenden. Man bringt in die Läuterblase von 1 bis 1 vom Volum des Lutters Holzkohle (von Knochenkohle braucht man, wenn sie gut ist, ungefähr i Loth auf die Kanne), und fängt von dem Uebergehenden die Hälfte oder höchstens & von der Quantität, die sonst für sich genommen zu werden pflegt, für sich auf; die letzte Hälfte oder das letzte Drittel kann noch Fuselöl enthalten und muß deshalb für sich aufgefangen werden. Gewöhnlich erhält man dann die erste Portion fuselfrei, sollte sie es aber nicht sein, so wird sie über eine frische Portion Kohle destillirt, die dann nur 4 vom Volum des Branntweins zu betragen braucht. Da die Kohlen Kali enthalten, so hat man noch dadurch den Vortheil, daß die Säure im Lutter dadurch gebunden wird. - Manche pflegen einen schon fertigen Branntwein auf die Weise zu reinigen, daß sie auf jede acht Kannen Branntwein eine Kanne gestofsene Laubholzkohle in das Fafs legen und sie 14 Tage lang darin lassen \*\*). Hierdurch wird gewiß

<sup>\*)</sup> Man läßt zu diesem Endzweck Holzkohlen in einem Haufen durch und durch glühend werden, bis sie nicht mehr rauchen, füllt sie dann in ein großes eisernes Gefils und bedeckt dasselbe, ganz voll gefüllt, mit einem gut schließenden Deckel. Nach dem Erkalten werden sie zu grobem Pulver gestoßen und so angewendet. Man kann sie auch noch glühend zerstoßen und sogleich anwenden.

<sup>\*\*)</sup> Manche werfen auch Reis hinein und bekommen dadurch einen nach Arak schmeckenden Branntwein.

ebenfalls das Fuselöl weggenommen, aber die Kohle saugt dabei in ihre Poren ein großes Volum Branntwein ein, der verloren geht, wenn man nicht eine so große Masse von branntweinhaltiger Kohle sammelt, daß sich die Destillation derselben lohnte.

Branntwein, welcher brenzliches Oel enthält, kann nur durch Blutlaugenkohle gereinigt werden, womit man ihn in bedeckten Gefäßen digerirt, darauf abseiht und umdestillirt.

Mehrere haben den Vorschlag gemacht, das Fuselöl vermittelst eines Zusatzes von Chlorkalk (mit Chlor gesättigtes Kalkbydrat) wegzunehmen, indem man davon ‡ Loth auf jede Kanne 6gradigen Branntwein nimmt und damit 16 bis 20 Stunden lang stehen läßt und darauf destillirt. Das Fuselöl wird von Chlor in Harz verwandelt und geht dann nicht über; da aber auch der Alkohol durch dieses Reagens so leicht verändert wird, so bekommt man den Alkohol auf diese Weise selten rein, sondern gemengt mit Producten von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol.

Durch öftere Destillationen soll man das Fuselöl ebenfalls abscheiden können, wenn man, nach Hensmanns, jedesmal vor einer neuen Destillation das Destillat mit  $\frac{v_{T}}{T\sigma}$ seines Volums Wasser vermischt, weil das Oel dem Alkohol weniger leicht soll folgen können, wenn es von Wasser zurückgehalten wird. Diels ist indessen eine unbequeme und immer unvollständige Methode der Abscheidung desselben.

Nach der Abscheidung des Fuselöls bleibt noch die Trennung des Alkohols vom Wasser übrig. Man destillirt den wässrigen Alkohol oder Branntwein und fängt das zuerst übergehende Drittel oder so viel auf, daß das specifische Gewicht des Destillats nicht über 0,9 geht, welches dann der Spiritus vini rectificatus der Pharmaceuten ist. Der hiernach folgende Theil ist nur Branntwein, den man für sich auffängt. Von dem Destillat von 0,9 spec. Gewicht wird wieder ‡ abdestillirt, welches man besonders auffängt und das ein spec. Gewicht von 0,833

ļ

0,833 bekommt. Das hierauf Uebergehende wird für eine neue Concentration aufgefangen.

Alkohol von 0,833, der Spiritus vini rectificatissimus der Pharmaceuten, wird in einem verschließbaren Gefäße mit einem gleichen Gewicht grob zerstoßenem und durch Schmelzen von Wasser befreitem Chlorcalcium, das keinen Ueberschuß von Kalkerde enthalten darf, gemengt; die klare Auflösung wird in einen passenden Destillirapparat abgegossen, und das halbe Volum vom angewendeten Alkohol abdestillirt. Hat man Alles richtig bewerkstelligt, so ist der Alkohol nun wasserfrei und sein spec. Gewicht bei  $+ 15^{\circ} = 0,7947$ , oder bei  $+ 20^{\circ} = 0,791$ . Hat er noch nicht dieses niedrige specifische Gewicht bekommen, so muss die Operation mit dem Chlorcalcium wiederholt werden, wovon man aber jetzt eine geringere Menge braucht. Statt des Chlorcalciums hat man auch die Anwendung von kaustischem Kali oder Natron vorgeschlagen; aber diese verändern, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung des Alkohols. Auch wendet man ungelöschten Kalk an, von dem man 1 Th. in einer Destillirblase mit Alkohol von 0,84 übergießt, worauf man den Helm aufsetzt und den Kalk sich löschen läßt, wobei sich gewöhnlich so viel Wärme entwickelt, dals der Alkohol überzudestilliren anfängt. Die Kalkerde nimmt das Wasser mit einer solchen Kraft auf, daß das ganze Liquidum im Wasserbade abdestillirt werden kann. Das Destillat enthält etwas Kalk und kann durch Umdestilliren gereinigt werden, ist aber in vielen Fällen zu technischem Behuf, wie z. B. zu Firnissen, hinlänglich gut.

Indessen giebt es noch mehrere andere Arten, um das Wasser mehr oder weniger vollständig wegzunehmen, und die in verschiedenen Fällen mit Vortheil anzuwenden sind. Durch bloße Destillation kommt man nicht weiter als bis zu einem spec. Gewicht von 0,825.

Durch Anwendung von Salzen, die große Verwandtschaft zum Wasser haben und sich nicht in Alkobol auflösen, kann man ohne Destillation das Wasser aus dem Alkohol wegnehmen. Man vermischt den Alkohol mit *III.* 62 trocknem kohlensauren Kali, welches das Wasser aufnimmt und sich darin auflöst, indem es als eine dicke Flüssigkeit eine besondere Schicht unter dem Alkohol bildet, der dabei etwas Alkali auflöst, sich aber im Uebrigen nicht in der Zusammensetzung verändert. Er wird auf diese Art nicht völlig wasserfrei, selbst auch wenn er frisch zugesetztes Salz nicht mehr benetzt; er wurde sonst in der Pharmacie Spiritus vini alkalisatus genannt. Diese Art, den Alkohol zu verstärken, war schon im 13ten Jahrhundert dem Raimund Lullius bekannt.

Salze, welche ihr Krystallwasser verloren haben, wie z. B. verwittertes und wasserfreies schwefelsaures Natron, schwach gebrannter Gyps, nehmen aus dem Alkohol Krystallwasser auf, und können denselben zuweilen bis zu 0,825 spec. Gewicht concentriren; wird aber der so erhaltene Alkohol nachher nicht destillirt, so enthält er Spuren von aufgelöstem Salz. Man hat angegeben, daßs auch der destillirte Spuren von den Salzen enthalten soll, was aber dann die Folge einer nachlässigen Destillation ist.

Das merkwürdigste der angewendeten Concentrationsmittel ist das von Sömmering entdeckte, welches darin besteht, daß man wasserhaltigen Alkohol in eine Ochsenblase oder in eine mit Leimauflösung einige Male überstrichene Kalbsblase füllt, diese luftdicht zubindet und an einem warmen Ort in einer Temperatur von ungefähr + 40° bis 50° aufhängt. Die Blase benetzt sich auf der inneren Seite mit dem Wasser des Alkohols, während sie auf der Außenseite abtrocknet. Der Alkohol kann dadurch. nach Sömmering, wasserfrei erhalten werden. Nach Geiger und Planiava aber sollen gegen 3 Proc. Was-Nur ein kleiner Theil Alkohol ser im Alkohol bleiben. verdunstet dabei mit dem Wasser. Die Ochsenblase muß vor der Anwendung von Fett gereinigt und der Alkohol im Allgemeinen nachher von dem, was er von der Blase auflösen konnte, abdestillirt werden.

Pajot Descharmes stellt in einem luftdicht abgeschlossenen Raum wasserhaltigen Alkohol auf ein flaches Gefäß, und daneben ein Gefäß mit geschmolzenem und grob zerstolsenem Chlorcalcium. Die Luft in dem abgeschlossenen Raum imprägnirt sich bald mit Dampf von der spirituösen Flüssigkeit, aus welchem das Salz das Wasser condensirt, während eine entsprechende Portion Wasser vom Alkohol abdunstet. Auf diese Art wird der Alkohol concentrirt; aber da das Salz auch eine Portion vom Gase des letzteren condensirt, so geht von diesem verloren.

Wasserfreier Alkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von schwachem, aber angenehmem Geruch und einem scharfen, brennenden Geschmack, dessen Schärfe ganz bedeutend durch Verdünnung abnimmt. Die Ursache seines kaustischen Geschmacks liegt darin, daßs der Alkohol von den lebenden weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt, und dießs bis zu dem Grade, daßs sie dadurch absterben können. Deshalb bewirkt er den Tod, wenn er verschluckt wird und in den Magen gelangt. In verdünntem Zustand entstehen nicht diese giftigen Wirkungen; in kleiner Menge bewirkt er dann Munterkeit, in größerer den Zustand, den wir Rausch nennen.

Das specifische Gewicht ist bei  $+15^{\circ}$ , verglichen mit dem des Wassers von derselben Temperatur, =0,7941; bei  $+17^{\circ},88 = 0,79235$ ; bei  $+20^{\circ} = 0,791$ ; bei  $+78^{\circ},41$ =0,73869, letzteres, wenn das spec. Gewicht des Wassers in seinem Maximum von Dichtigkeit und bei 0,=76Barometerhöhe zur Einheit genommen wird. Seine spec. Wärme ist, nach Despretz, 0,52.

Er hat bei keiner Temperatur über — 59° in fester Form erhalten werden können. Ein gewisser Hutton hat indessen angegeben, daß er bei einer Kälte von — 79° Alkohol von 0,802 zum Erstarren gebracht, und dieser dabei drei Schichten gebildet habe. Die unterste und größte enthielt 4 seitige, fast rechtwinklige Prismen, mit theils 4 seitiger, theils 2 seitiger Zuspitzung, roch stark und rauchte an der Luft; die beiden oberen, die sich davon treinen ließen, waren gelb. Alle drei vermischten sich beim Aufthauen wieder zu gewöhnlichem Alkohol. Hutton hat

62 \*

niemals die, über die Zuverlässigkeit dieser Angabe aufgeworfenen Zweifel beantwortet oder widerlegt, und hat auch Nichts über die Art, wie man einen so hohen Kältegrad hervorbringen kann, bekannt gemacht. Die Vermuthung, die man darüber hatte, und die ich bei der Lehre von der Wärme anführte, ist also noch ganz unbestätigt, und es ist wahrscheinlich, daß das Ganze erdichtet sei.

Die Ausdehnung des Alkohols durch die Wärme ist, wie ich bei der Lehre von der Wärme anführte, nicht wie die des Quecksilbers gleichförmig. Nach den Versuchen von Tralles ist sie indessen zwischen — 26° und + 37° der 100theiligen Skala ziemlich gleichförmig, und beträgt auf jeden Grad 0,000846 vom Volum des Alkohols.

Gay-Lussac hat die Zusammenziehung des Alkohols von der Temperatur an, wobei er kocht, nämlich  $+78^{\circ},41$ , untersucht und in folgender Tabelle die Contraction für jeden fünften Grad, in Tausendtheilen vom Vohm des Alkohols bei seinem Kochpunkt, == 1,000 genommen, mitgetheilt \*).

<sup>•)</sup> Die Construction dieser Tabelle hat, wenn sie aus dem Zusammenhang, worin sie publicirt wurde, gerückt ist, ein sonderbares Ansehen. Gay-Lussac verglich Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, wobei ihr Volum beim Kochpunkt, wo die Attraction und Repulsion zwischen den Moleculen in allen gleich ist, zur Einheit angenommen wurde, in Beziehung auf die Contractionen, welche sie für jeden Sten Grad oder im Allgemei-. nen für eine gleiche Anzahl Graden unter dem Kochpunkt erlitten. Diese Vergleichung führte zwar nicht zur Entdeckung eines allgemeinen Verhältnisses, lehrte uns aber doch die speciellen Ausdehnungen dieser Flüssigkeiten durch ungleiche Wärmegrade kennen, wobei das interessante Resultat erhalten wurde, daß Schwefelkohlenstoff sich fast wie Alkohol um eine gleiche Anzahl von Graden unter seinem Kochpunkt ausdehnt, und dals das Volum davon in flüssiger Form sich zu dem Volum, welches dieselbe Quantität bei ihrer Umwandlung in Gas annimmt, gerade so verhält, wie es beim Alkohol der Fall ist. Gay-Lussac führt an, dass in dieser Tabelle die Correction für die Ausdehnung des Glases nicht gemacht sei, so wie auch, dass für das bei der Contraction der Flüssigkeit in dem darüber befindlichen Glase Bleibende, keine Correction gemacht werden konnte, wovon man aber annehmen konnte, dals sie sich einander compensirten.

## Alkohol.

Anzahl von Graden, die von 78,41 abgezogen werden.	Contraction in Fausendtheilen vom Volum bei 78,41	Unterschied in der Größse der Contraction für jeden 5ten Grad.			
Q	00,0	5,55			
.Q 5	5,55	5,88			
. 10	11,43	6,08			
15	17,51	5,83			
20	24,34	5,81			
25 ′	29,15	5,59			
30	34,74	5,54			
35	40,28	5,40			
40	45,68	5,17			
45	50,85	5,17			
50	56,02	4,99			
55	61,01	4,95			
60	65,96	4,78			
65	70,74	4,74			
70	75,48	4,63			
· 75	80,11	-			

Hier bedeutet in der ersten Columne z. B. 60 eine Temperatur = 78,41 - 60 = 18,41, und 65,96 in der zweiten Columne, daß ein Volum Alkohol, welches bei  $+ 78^{\circ},41 = 1000$  ist, nun 65,96 an Volum verloren hat, wo denn nur 934,04 Volumtheile bleiben. Es ist demnach leicht, diese Tabelle zur Berechnung der Ausdehnung oder Zusammenziehung des Alkohols für alle Temperaturen zwischen  $+ 3^{\circ},41$  und dem Kochpunkt des Alkohols zu berechnen. Die dritte Columne zeigt das ungleiche Verhältniß in der Contraction des Alkohols, die zuerst zunimmt, so daß sie zwischen  $+ 68^{\circ},41$  und  $63^{\circ},41$ am größten ist, und darauf beständig abnimmt.

Der Kochpunkt des Alkohols ist, bei 0, 76 oder 28 Pariser Zoll Barometerhöhe, nach Gay-Lussac, bei + 78°,41; nach von Yelin kocht er bei + 77°,323 und bei 0<sup>m</sup>,7325, oder bei 27 P. Z. Barometerhöhe bei + 76°,07, und von Yelin bemerkt, daß während des Kochens das Thermometer bis zu <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Grad abwechselnd falle und s<sup>t</sup>eige. Ein Volum kochendheißer Alkohol giebt beim Kochen das 488,3 fache Volum Alkoholgas, das Gasvolum bei + 100° (oder dem Kochpunkt des Wassers) gemessen. Wasser giebt also ein 3,14 mal größeres Vol. Gas als der Alkohol. Das spec. Gewicht des Alkoholgases ist, nach Gay-Lussac's Bestimmung, 1,6133, und, nach seiner Zusammensetzung berechnet, 1,6011. Die Quantität von gebundener Wärme im Alkoholgas verhält sich zur gebundenen Wärme im Wasser, nach Despretz, = 331,9:531.

In höherer Temperatur wird das Alkoholgas zersetzt. Th. de Saussure leitete den Dampf von 81,37 Grammen Alkohol (dessen spec. Gewicht bei  $+17^{\circ} = 0,83$ war, und der also 11,23 Grammen Wasser enthielt), durch eine glühende Porzellanröhre. Die Operation wurde so langsam vorgenommen, daß 14 Stunden dazu verwendet wurden. Auf der inneren Seite der glübenden Röhre hatten sich hierbei 0,05 Grm. Kohle abgesetzt. Die gasförmigen Producte gingen durch eine lange, mit Eis abgekühlte Glasröhre, worin sich 0,41 eines flüchtigen, theils feinblättrig krystallisirten, theils flüssigen ölartigen Körpers, von bräunlicher Farbe, brenzlichem, benzoëartigem Geruch absetzten, der in Wasser unlöslich, in Alkohol auflöslich war, woraus er durch Wasser gefällt wurde; das Gas betrug 60,25 Grm. oder 87,07 Liter, und hatte 0,586 spec. Gewicht. Darin waren höchstens 0,005 Kohlensäuregas enthalten, und beim Verbrennen absorbirte es 1,22 seines Volums Saucrstoffgas und bildete 0,8115 Kohlensäuregas, was, nach L. Gmelin's Berechnung, 16,41 Liter Wasserstoffgas, 41.79 Liter Kohlenwasserstoffgas im Minimum und 28,86 Liter Kohlenoxydgas entspricht.

Wird Alkohol in Gasform mit Sauerstoffgas vermischt und durch den elektrischen Funken entzündet, so brennt er mit einer heftigen Explosion ab. Kr braucht zu dieser Verbrennung sein dreifaches Volum Sauerstoffgas, und giebt dabei sein doppeltes Volum Kohlensäuregas, oder gerade so viel wie das ölbildende Gas; er giebt aber dabei 1±mal so viel Wasser als letzteres. In der Luft angezündet, brennt er so, daß seine ganze in Berührung mit der Luft befindliche Oberfläche in Brand geräth; er giebt dabei eine schwach leuchtende Flamme, die eigentlich nur an ihrem oberen Rande leuchtet und die daran gehaltene, größere und kalte Gegenstände schwach berußt. Wasserhaltiger Alkohol brennt schwerer, mit blauer, wenig leuchtender Flamme und giebt gar keinen Rufs. Läfst man Alkohol auf einem Docht verbrennen, in welchen man einen spiralförmig gewundenen feinen Platindrath gesteckt hat, und löscht die Flamme plötzlich aus, so fährt der Platindrath so lange zu glühen fort, als noch Alkohol vorhanden ist, indem er auf sich eine Verbrennung des Alkoholgases unterhält, ganz so wie er sich auch zu andern brennbaren Gasen verhält; aber hierbei gebt die Verbrennung des Alkohols nur unvollständig vor sich, und es bildet sich, außer Kohlensäure und Wasser, zugleich eine Verbindung von Essigsäure mit einem anderen Stoff (wovon ein Weiteres bei der Bildung der Essigsäure durch saure Gährung), wodurch der von dem glühenden Platin aufsteigende Dampf einen unangenehmen, stechenden Geruch hat.

Wenn der schwarze Niederschlag, den man durch Vermischen von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol und Digeriren des Gemisches erhält, nach dem Auswaschen und Trocknen mit einer geringen Menge Alkohols in Berührung kommt, so wird er glühend und wird reducirt. Wird dagegen das Platinpräparat so mit Alkohol durchtränkt, daß sie zwar beide von der Luft berührt werden. daß aber die Masse des Alkohols die Erhöhung der Temperatur bis zum Glüben verhindert, so entsteht ein Verbrennungsprozess bei niedriger Temperatur; es wird Sauerstoffgas absorbirt und durch Oxydation der Bestandtheile des Alkohols Essigsäure gebildet, wobei die Dämpfe der letzteren in concentrirtem Zustande von der Masse abdunsten. Diese interessante Erscheinung ist zuerst von Edmund Davy entdeckt und nachher von Döbereiner näher untersucht worden.

Bei niedrigeren Temperaturen erleidet indessen der Alkohol durch den Zutritt der Luft keine Veränderung, die ausgenommen, daß er aus feuchter Luft eine Portion Wasser absorbirt, womit er sich verdünnt; auch absorbirt er eine Portion Luft, die sich durch Kochen wieder unverändert austreiben läßt. Das Vermögen des Alkohols, aus der Luft Sauerstoffgas zu absorbiren, ist viel größer als das des Wassers; er nimmt nämlich, nach de Sausaure, 0,1625 seines Volums Sauerstoffgas auf, während Wasser nur 0,065 aufnimmt; daher entsteht immer eine geringe Gasentwickelung, wenn man Alkohol mit Wasser vermischt, weil dann ein Theil des aufgesogenen Sauerstoffgases vom Alkohol ausgetrieben wird. Da sein Vermögen, Stickgas einzusaugen, dem des Wassers gleichkommt, so wird das Verhältnils von jenem durch Mischung wenig verändert.

, Mit Wasser verbindet sich der Alkohol mit vorzüglicher Verwandtschaft. Wird Alkohol mit flüssigem Wasser vermischt, so entsteht Wärme; wird er dagegen mit Schnee oder zerstolsenem Eis gemischt, so entsteht Kälte. Wasserfreier Alkohol von 0° Temperatur, mit Schnee von gleicher Temperatur vermischt, kann, wenn die Menge des Schnees größer ist, als der Alkohol zu schmelzen vermag, ein Sinken der Temperatur bis zu - 37° bewirken. Spiritus von 0,86 spec, Gewicht und + 16° Temperatur, mit Schnee von 0° vermischt, wird bis - 10° abgekühlt. Beim Vermischen des Alkohols mit Wasser entsteht eine Zusammenziehung, die in beständigem Verhältniß zunimmt, in dem Maalse, als man mehr Wasser zusetzt, bis dals das Gemische aus 1 At. Alkohol und 3 At. Wasser, d. h. dem Gewichte nach aus 100 Th. Alkohol und 116,23 Th. Wasser besteht. 100 Volumtheile dieses Gemisches enthalten, bei  $+15^{\circ}$ , =53,939 Volumtheile wasserfreien Alkohols und 49,836 Volumtheile Wassers, die sich um 3,775 Volumtheile zusammengezogen haben, d. h. von 103,775 zu 100 Theilen. Sein specifisches Gewicht ist bei  $+15^{\circ} = 0.927$ . Nach den directen Versuchen von Rudberg fällt das Maximum der Zusammenziehung zwischen 53,9 und 54,00. Von diesem Punkt an wird die durch neue Zusätze von

Wasser entstehende Zusammenziehung immer geringer, bis daß sie, beim Vermischen von Branntwein von einem gegewissen Wassergehalt mit mehr Wasser, zuletzt in eine scheinbare Ausdehnung übergeht. Thillaye fand, daß wenn man einen sehr wasserhaltigen Alkohol, z. B. von 0,954 spec. Gewicht bei + 15°, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt, sein spec. Gewicht 0,9768 wird. Setzt man voraus, daß Spiritus und zugesetztes Wasser ihr Volum nicht verändern, so müßte das spec. Gewicht des Gemisches 0,9772 werden. Da nun aber das spec. Gewicht geringer ausfällt, so hat sich folglich das Gemische um 0,0004 ausgedehnt. Eben so fand Thillaye, dals bei der Vermischung von 3 Volumtheilen Spiritus von 0,954 mit 7 Th. Wassers, das spec. Gewicht 0,9850, statt 0.9863 wurde, daher sich also das Volum des Gemisches um 0,0013 ausgedehnt hatte; und als 2 Th, von demselben Spiritus mit 8 Th. Wassers vermischt wurden, so dehnte sich das Gemische um 0,0014 aus. In diesen Fällen entwickelt sich dessen ungeachtet Wärme; die Temperatur des Gemisches erhöht sich um einige Grade, und vor der Bestimmung des spec. Gewichts muß man erst seine Abkühlung abwarten. Ich sagte, daß diese Ausdehnung nur scheinbar sei; denn sie beruht auf einer Verminderung der Zusammenziehung, die zuvor bei der Concentration, welche die Flüssigkeit hatte, statt fand. Fängt man damit an, aus wasserfreiem Alkohol und Wasser einen Spiritus von z. B. 0,985 zu mischen, so findet man, daß die Flüssigkeit nachher ein um 0,007 geringeres Volum als vor der Vermischung einnimmt. Folgende Aufstellung zeigt die Zusammenziehung für jeden 5ten Procent-Grad vom Alkoholgehalt der Flüssigkeit nach Volumen:

Alkohol.

Alkoholgehalt in Procentes vom Volum.	Zusammen- zichung in Proc. vóm Volum der Flüssigkeit.	Alkoholgehalt in Procenten vom Volum.	Zusammen- ziehung in Proc. vom Volum der Flüssigkeit.		
100	0	<b>50</b> i	3,745		
95	1,18	45 ;	3,64		
90	1,94	40	3,44		
85	2,47	35	3,14		
80	2,87	30 <sup>-</sup>	2,72		
75	3,19	25	2,24		
• 70	3,44	20	1,72		
65	3,615	15	1,20		
60	3,73	10	0,72		
55	3,77	5	0,31		

Bei dieser Aufstellung findet man, daß gleich große Zusammenziehung statt findet, wenn ungleiche Mengen von Alkohol und Wasser mit einander vermischt werden, z. B. von 3,44 Proc., sowohl wenn das Gemische 70, als auch wenn es 40 Proc. Alkohol enthält. Diels ist ein Umstand, der immer eintreffen muß, wenn eine Wasser-Verbindung mit dem Wasser-Gehalt bis zu einem gewissen Grad an specifischem Gewicht zunimmt und dann mit Wasser vermischt werden kann, so dals sich das spec. Gewicht vermindert. Man muss daher alle die spec. Gewichte wieder bekommen, die man vor Erreichung des Maximums hatte. Diese Umstände machen die Bestimmung des Alkoholgehalts in einer Flüssigkeit aus ihrem specifischen Gewicht bedeutend verwickelter, als es sonst der Fall sein würde. Ich werde am Schlusse des Capitels vom Alkohol die Prüfung des Branntweins durch das spec. Gewicht ausführlicher angeben, und daher hier alles Uebrige, das ungleiche spec. Gewicht des wasserhaltigen Alkohols betreffende, vorbeigehen.

Die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser ist so groß, daß er, in Berührung mit der Luft, Wassergas aus derselben condensirt und an spec. Gewicht zunimmt, so daß wasserfreier Alkohol gut verwahrt werden muß, wenn er nicht das Wasser der in dem Gefäße befindlichen Luft anziehen soll. Von Yelin will sogar beobachtet haben, daß Alkohol, während 5 Minuten langen Kochens in einem unbedeckten Platintiegel, so viel Wasser absorbirte, daßs der nachher im Tiegel zurückbleibende Theil ein specifisches Gewicht hatte, welches 1<sup>2</sup>/<sub>2</sub> Proc. Wasser entsprach.

Wird Alkohol mit Wasser vermischt, so vermindert sich, mit seinem specifischen Gewicht und dem Grade seiner Ausdehnung durch Erwärmung, auch seine Flüchtigkeit. Tralles fand, daß ein geringer Wassergehalt den Kochpunkt nicht erhöht, und Sömmering hat gezeigt, dals Alkohol von 2 bis 3 Proc. Wassergehalt selbst etwas Hüchtiger ist, als wasserfreier. Dagegen ist Alkohol von 94 Proc., von 0,82 spec. Gewicht bei + 15°, eben so flüchtig wie der wasserfreie, und wird ein Alkohol von 0,8 spec. Gewicht destillirt, so ist der zuerst übergehende Theil am wasserhaltigsten, und durch die Destillation wird der Alkohol concentrirt, so daß der zuletzt übergehende wasserfrei ist. Wird Alkohol, der mit mehr als 6 Proc. Wasser vermischt ist, destillirt, so ist der übergehende Theil immer alkoholhaltiger, als der, welcher im Destillationsgefäls zurückbleibt. Die Temperatur, wobei die Flüssigkeit kocht, ist in beständigem Steigen, und hat man in das Destillationsgefäß ein Thermometer gesenkt, so läßt sich auf diese Weise bestimmen, in welchem Grade der zurückbleibende Alkohol in der kochenden Flüssigkeit abnimmt.

Gröning hat einen Versuch gemacht, diesen Umstand zu practischem Behuf zu benutzen, und hat folgende Tabelle ausgearbeitet, auf welcher die erste Columne die Temperatur, die zweite den Alkoholgehalt in der kochenden Flüssigkeit, und die dritte den Alkoholgehalt im Dampfe, oder in der sich condensirenden Flüssigkeit bedeuten.

982

;	Alkololge- balt der ko- chenden Flüssigkeit. Temperatur.		Alkoholge- halt der über- destillirten Flüssigkeit.	Temperatur.	Alkoholge- halt der ko- chenden Flüssigkeit.	Alkoholge- halt der über- destillirten Flässigkeit.	
+	77,25 70,50 77,91 78,15 78,75 79,50	92 90 `85 <b>80</b> <b>75</b> 70	93 92 91,5 90,5 90 89	78,50 88,75 90 91,25 92,50 93,75	20 18 15 12 10 7	71 68 66 61 55 50 42	
:	80 81,25 82,50 83,75 85 86,25	65 50 40 35 30 25	87 85 82 80 78 76	95 96,25 91,50 98,75 <b>100,</b> 0	7 5 3 2 1 0	42 36 28 13 0	

Diese Alkoholgehalte bedeuten Procente vom Volum der Flüssigkeit bei + 15°,55. Es ist klar, daß von diesen Angaben eine strenge Genauigkeit nicht verlangt werden kann, besonders in Bezug des Alkoholgehalts im Destillate, weil dieses, um geprüft werden zu können, eine gewisse Menge ausmachen muß, wovon doch die zuerst condensirte Portion einen anderen Alkoholgehalt hatte, als die zuletzt gesammelte, so daß also der Alkoholgehalt um so größer ausfällt, je größer die Probe genommen wird.

Der Alkohol kommt im Handel in vier bestimmten, verschiedenen Zuständen vor, nämlich 1) als die so allgemeine Handelswaare der Branntwein, dessen Gehalt an wasserfreiem Alkohol, nach einer früheren Verordnung in Schweden,  $49\frac{1}{4}$  Proc. vom Volum des Branntweins betragen mußte, und der bei  $+20^{\circ}$  ein spec. Gewicht von 0,9325 hatte oder sogenannter 6 gradiger Branntwein war. Spätere Verordnungen setzen gerade 49 Procent Alkohol und ein spec. Gewicht von 0,9367 bei  $+15^{\circ}$  fest. 2) Der Spiritus vini rectificatus der Pharmaceuten, welcher 64 Procent enthält und bei  $+20^{\circ}$  ein spec. Gewicht von 0,900, oder bei  $+15^{\circ}$  ein specifisches Gewicht von 0,9048 hat. 3) Der Spiritus vini rectificatissim us der Pharmaceuten, welcher 894 Proc. Alkohol enthält und bei  $+20^{\circ}$  = 0,833 und bei  $+15^{\circ}$  = 0,8359 spec. Gewicht hat. 4) Absoluter Alkohol, in der Pharmacopöe die Benennung für den wasserfreien Alkohol. — Aufserdem wird unter dem Namen Spiritus wasserhaltiger Alkohol von verschiedenem Gehalt verkauft, dessen Alkoholgehalt zwischen 65 und 85 Proc. wechselt, und dessen eigentlicher Werth durch Prüfung ausgemittelt werden mußs.

Das Verhalten des Alkohols zu andern Körpern ist oft verschieden, je nach seinem ungleichen Wassergehalt; aber im Allgemeinen beschränkt sich diese Verschiedenheit darauf, daß das Wasser die eigenthümlichen Wirkungen des Alkohols in dem Maaße seiner Verdünnung verbindert oder vermindert.

Alkohol löst Schwefel auf. Die im Kochen gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten den Schwefel in kleinen, körnigen, glänzenden, fast farblosen Krystallen ab. Von Wasser wird die Auflösung getrübt. Sie hat einen eigenen, unangenehmen, hepatischen Geruch. Wird diese Auflösung so bewerkstelligt, dafs Alkohol und Schwefel in Dampfform mit einander in Berührung kommen, indem man z. B. in einem Kolben mit Helm, worin Schwefel sublimirt, ein Gefäß mit Alkohol aufhängt, so condensirt sich im Helme eine rothgelbe Auflösung, welche deutlich einen durch Zersetzung des Alkohols neugebildeten Schwefelwasserstoff enthält, und welche, wie eine Schwefelwasserstoff-Auflösung, Metallsalze fällt.

Alkohol löst auch Phosphor auf. Nach Buchner bedarf der Phosphor 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohols zur Auflösung, aus welcher letzteren sich  $\frac{1}{4}$ vom Phosphor beim Erkalten ausscheidet. Diese gesättigte Auflösung leuchtet im Dunkeln, besonders wenn sie mit Wasser vermischt wird. Grotthuſs fand, daſs wenn eine, zur Hälfte mit einer solchen Phosphor-Auflösung gefüllte Flasche im Dunkeln in ein Gefäſs mit + 80° warmem Wasser gesetzt wird, die phosphorhaltigen, aus der Flasche strömenden Alkoholdämpſe, ehe noch die Auflösung kocht, eine mehrere Zoll hohe, schwach leuchtende, aber nicht wärmende Flamme bilden. Chlorgas wird von Alkohol condensirt, wobei der Alkohol zersetzt wird, wie ich bei den Aetherarten angeben werde.

Jod wird von Alkohol mit brauner Farbe aufgelöst. Eine in der Wärme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten Jod in kleinen, glänzenden Krystallen ab. Diese Auflösung zersetzt sich allmählich, besonders unter Mitwirkung von Wärme; es bildet sich Jodwasserstoffsäure, und zuletzt nimmt die Flüssigkeit einen Aethergeruch an.

Auf Kohle wirkt Alkohol nicht. Dagegen löst er den Schwefelkohlenstoff auf, und wird davon, bei Zumischung eines Alkali's, zersetzt, wie ich nach Beschreibung der Aetherarten noch besonders anführen werde. Von Cyangas löst er sein 23 faches Volum auf. Auf Bor und Kiesel wirkt er nicht.

Der Alkohol ist auch ohne Wirkung auf die Metalle, diejenigen ausgenommen, die bei gewöhnlicher Lufttemperatur das Wasser zersetzen. Kalium und Natrium zersetzen denselben langsam, und werden sie mit einander erhitzt, so entwickelt sich Kohlenwasserstoffgas in Menge. Antimonkalium entwickelt so lange Wasserstoffgas, als der Alkohol noch Wasser enthält, darauf verändert es ihn nicht eher weiter, als beim Erhitzen, wo sich Kohlenwasserstoffgas entwickelt.

Von den stärkeren Säuren, sowohl Sauerstoff- als Wasserstoff-Säuren, wird der Alkohol auf eine sehr merkwürdige Art zersetzt, indem er in eine noch flüchtigere und im Allgemeinen leichtere Flüssigkeit, den Aether, verwandelt wird, welcher dabei gewisse Säuren mit sich in Vereinigung aufnimmt. Ich werde, nach Abhandlung des Alkohols, von der Aetherbildung und den Aetherarten reden. Aber der Alkohol erleidet durch Einwirkung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure zugleich noch verschiedene andere Veränderungen, welche ich hier beschreiben will.

Weinschwefelsäure. Wird Alkohol mit Schwefelsäure vermischt, die so viel Wasser enthält, daß der Sauerstoff des Wassers und der Säure sich gleich sind, wobei das spec. Gewicht der letzteren 1,633 ist, so wirken sie nicht auf einander; dasselbe ist der Fall, wenn man Schwefelsäure von 1,85 mit einer größeren Menge wasserhaltigen Alkohols vermischt. Die Säure verdünnt sich mit dem Wasser des Alkohols. Wird aber wasserfreier Alkohol nach und nach mit kleinen Quantitäten von Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht vermischt, so wird eine gewisse Menge vom Alkohol durch die hineinfallende Säure zersetzt, auch dann, wenn man die Erwärmung des Gemisches verhindert. Ein Theil der Schwefelsäure wird in Weinschwefelsäure verwandelt, und ein anderer Theil der Säure verdünnt sich dadurch mit so viel Wasser, daß sie alles weitere Vermögen, eine Veränderung in der Zusammensetzung des Alkohols zu bewirken oder sich in Weinschwefelsäure umzuändern, verliert.

١.

٤

h

Um die Weinschwefelsäure isolirt zu erhalten, vermischt man z. B. 1 Th. Alkohol, den man künstlich abkühlt, mit 1 bis 2 Th. Schwefelsäure von 1,85, mit der Vorsicht, daß sich das Gemische nicht erhitzt, wodurch es sich gelb oder braun färben würde. Die Flüssigkeit, welche wasserklar sein muß, wird mit Wasser verdünnt und entweder mit kohlensaurem Bleioxyd oder mit kohlensaurer Baryterde gesättigt; die Schwefelsäure bildet ein unauflösliches Salz, welches von der Auflösung des weinschwefelsauren abfiltrirt wird, die man dann bei einer sehr gelinden Wärme zur Verjagung des Alkohols abdampft. Das Barytsalz wird darauf genau mit verdünnter Schwefelsäure, oder das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die abfiltrirte Säure an einem trockenen Orte freiwillig abdampfen läßt oder sie zur Concentration im luftleeren Raum neben Schwefelsäure setzt, Sie zersetzt sich, gleich der Unterschwefelsäure, wenn diese Concentration zu weit getrieben wird. Vogel erhielt sie von 1,319 spec. Gewicht, von ölartiger Consistenz und ätzend saurem Geschmack. Sie oxydirt sich allmählich, wiewohl nur sehr langsam, auf Kosten der Luft zu Schwefelsäure. Auch durch Erhitzen wird sie zersetzt und verträgt nicht Kochen, selbst im verdünnten Zustande. Erhitzt man sie, so färbt sie sich, wird schwarz, giebt schweflichte Säure und ein flüchtiges Oel, das sogenannte Weinöl, nebst einer ätherartigen Flüssigkeit, und setzt man das Erlitzen fort, so wird zuletzt der organische Stoff in der Säure zerstört, und man erhält einen schwarzen kohligen Rückstand, ähnlich dem, wie Schwefelsäure im Allgemeinen mit Pflanzenstoffen giebt.

Die Sättigungscapacität der Weinschwefelsäure ist, nach Dumas und Boullay d. j., 9,31, wenn sie wasserfrei ist, und 8,43 im wasserhaltigen Zustand, oder wenn man darin, wie ich weiter unten anführen werde, Unterschwefelsäure, ohne Schwefelsäure, annimmt. Die Weinschwefelsäure giebt Salze, die in Wasser leicht und auch meistens in Alkohol auflöslich sind und einen süßlichen Geschmack haben; beim Erhitzen in Destillationsgefäßen geben sie Kohlensäuregas, Schweflichtsäuregas, ölbildendes Gas, ein flüchtiges Oel von ätherartigem Geruch, und hinterlassen ein mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz. In der Luft lassen sie sich entzünden und brennen dann mit Flamme. Ihre concentrirten Auflösungen in Wasser zersetzen sich zum Theil unter Entwickelung von Schwefelsäuregas und flüchtigem Oel. Das Kalisalz schießt in, der Borsäure ähnlichen, Schuppen an, fühlt sich fett an und schmilzt bei gelinder Hitze, bevor es sich zersetzt. Das Natronsalz efflorescirt gern beim Abdampfen, schiefst beim Erkalten in durchsichtigen, dünnen, sechsseitigen Tafeln an und verwittert in der Luft. Das Barytsalz schießt in vierseitigen Prismen an, die im luftleeren Raum über Schwefelsäure 20 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser Das Kalksalz krystallisirt aus einer syrupverlieren. dicken Auflösung in vierseitigen Tafeln mit zugeschärften Kanten an, verändert sich nicht in der Luft, aber verwittert, wird unklar und verliert sein Wasser im luftleeren Raum über Schwefelsäure; ist in Alkohol leichtlöslich. Das Talkerdes alz krystallisirt in Tafeln, schmeckt etwas bitter und wird in der Luft feucht. Das Thonerdesalz krystallisirt in farblosen, octaëderähnlichen Krystallen und wird in der Luft feucht. Das Zinkoxydsals schielst

987

schiefst in weißen Schuppen von metallischem Geschmack an; scheint in Alkohol und in Aether unlöslich zu sein. Das Bleioxydsalz, so wie es durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten wird, ist zweifach weinschwefelsaures Bleioxyd. Es krystallisirt in weißen, seidenglänzenden, durchsichtigen Nadeln, und enthält 12,66 Proc. oder 5 At. Wasser. Mit Bleioxydhydrat neutralisirt, erhält man ein in der Luft feucht werdendes Salz. Wird es mit mehr Basis digerirt, so bildet sich ein auflösliches basisches Salz, welches auch in Alkohol auflöslich ist. Durch Ausfällung der Base mit Kohlensäuregas wird es wieder neutral. Das Eisenoxydulsalz wird durch Auflösung von Eisen in der freien Säure erhalten; es entwickelt sich Wasserstoffgas, und die concentrirte Auflösung setzt gelbliche, vierseitige, prismatische Krystalle ab, die in der Luft verwittern und sowohl in Wasser als Alkohol leicht auflöslich sind. Das Kupferoxydsalz krystallisirt in blauen, vierseitigen Tafeln und ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Es enthält 24,45 Proc. oder 5 Atome Wasser.

Die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Dabit, welcher ihre Existenz zuerst bemerkte, hielt sie für eine Schwefelsäure, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem der schweflichten Säure und der Schwefelsäure läge. Vogel und Gay-Lussac suchten zu zeigen, daß sie eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem eigenen Stoff von organischer Zusammensetzung sei. Für diese Annahme spricht die Leichtlöslichkeit ihrer Salze mit Baryt, Blei und mehreren Basen, die mit der Schwefelsäure unauflösliche Salze geben, und die Leichtigkeit, womit sie im Kochen unter Entwickelung von schweflichter Säure und Weinöl zersetzt wird, so wie auch, daß 1 Atom Säure 2 Atome Schwefel enthält.

Hennel dagegen hat die Ansicht aufgestellt, daß die Weinschwefelsäure aus 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsänre und 1 Atom Schwefelsäure bestehe, die bis zur Neutralisation ihrer sauren Eigenschaften mit ölbildendem

III.

ΞĒ

٦,

1

1

12

4

2

:" ]

ĩ

2

2

5

A

ż

t

1

t

t

Gas gesättigt sei, wozu, nach den analytischen Versuchen von Hennel, 4 Atome ölbildendes Gas erforderlich sind. so daß die Zusammensetzung der Säure durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte: SH+SC+H. Wenn sich diese Säure mit einer Basis, z. B. Kali, verbindet, so vertausche sie das Wasser mit der Salzbase, und das weinschwefelsaure Salz sei eigentlich ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kohlenwasserstoff und schwefelsaurem Kali. ---Diese Ansicht ist einfach. Indessen waren Hennel's Versuche, hinsichtlich ihrer präcisen Resultate, nicht mit der Genauigkeit angestellt, welche zu einer befriedigenden Entscheidung dieses Gegenstandes zu verlangen sind. Nachher wurde die Weinschwefelsäure von Dumas und Boullay d. j. analysirt, mit besonderer Rücksicht auf die beiden Ansichten über ihre Zusammensetzung. Durch Versuche, welche alle erforderliche Genauigkeit zu haben scheinen, verbrannten sie, vermittelst Kupferoxyds, abgewogene Quantitäten von weinschwefelsauren Salzen, und fanden, dals die Base verbunden war, entweder mit 1 At. Unterschwefelsäure und 2 At. Weinöl, einem Körper, den ich weiter unten näher beschreiben werde und der aus C2H3 besteht, oder aus 2 At. Schwefelsäure und 4 At. ölbildendem Gas, d. h. aus 2S + 4CH2. Der Unterschied zwischen diesen Ansichten besteht nur darin, daß nach ersterer ein Atom Sauerstoff von der Säure, 2 At. Wasserstoff aus dem ölbildenden Gas in Wasser verwandelt hat. Welches von beiden das wirkliche Verhältniß ist, kann durch die Analyse nicht mit einiger Sicherheit entschieden werden, da die Säure nicht in isolirtem Zustand erhalten werden kann, und die Salze im luftleeren Raum nicht eher ihren ganzen Gehalt an Krystallwasser abgeben, als bei einer Temperatur, wobei sie sich zu zersetzen anfangen. So z. B. fanden sie, daß weinschwefelsaurer Baryt, der nach der ersteren dieser Ansichten 5 At. Wasser enthält, im luftleeren Raume gelinde erhitzt, leicht 4 At. Wasser und etwas darüber verliert, dass aber das Salz, nachdem es vollständig das 5te At. abgegeben hatte, von entwickel77.

а. .

1

DĒ.

5 P

12

١

1

Ľ

ŗ,

λ

Ľ,

5

į,

۰.

4

s.

í.

5

ĺ

6

ŝ

í

tem Weinöl ölig geworden war. Es war also nicht möglich, aus diesem Resultat mit völliger Gewißsheit zu entscheiden, ob das 5te Atom darin als Wasser enthalten war, oder ob es nun durch die bis zu + 160° verstärkte Hitze dadurch gebildet wurde, daß sich das weinschwefelsaure Salz, durch Verlust von 1 At. Sauerstoff aus der Säure und 2 At. Wasserstoff vom Kohlenwasserstoff, zu unterschwefelsaurem, mit Weinöl durchdrungenem Barvt verwandelte. Dumas und Boullay bemerken indessen, daß obgleich die bis jetzt bekannten Umstände besser mit der Meinung übereinzustimmen scheinen, daß die Weinschwefelsäure aus 1 At. Unterschwefelsäure und 2 Atomen Weinöl bestehe, sie doch durch die Analyse und die dadurch gefundene Zusammensetzung des weiter unten zu beschreibenden Oxalsäureäthers oder der Weinoxalsäure zur Annahme sich berechtigt glauben, daß die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 4 At. Kohlenwasserstoff (CH+) bestehe. Dass eine von diesen Ansichten die richtige ist, kann man, als durch ihre Versuche ausgemacht, annehmen.

Erst nach diesen Betrachtungen können wir uns eine richtige Vorstellung von der Veränderung machen, welche der Alkohol bei der Bildung der Weinschwefelsäure erleidet, die im Ganzen ein sehr einfacher Vorgang ist. Aus dem Angeführten geht hervor, daß 2 At. Alkohol mit 2 At. Schwefelsäure Weinschwefelsäure bilden; aber dabei verliert der Alkohol zuerst 2 Atome Wasser, um 4 At. ölbildendes Gas zu geben, dann bildet sich aus einem At. Sauerstoff von der Säure und 2 At. Wasserstoff von dem Kohlenwasserstoff, 1 At. Wasser, und da 2 Atome Schwefelsäure in 1 At. Unterschwefelsäure umgewandelt werden, so wird von dem einen At. SH noch sein At. Wasser frei, zusammen 4 Atome, die sich mit einer anderen Portion Schwefelsäure verbinden, deren Verwandtschaft zu diesen Wasseratomen eine der hauptsächlich wirkenden Kräfte zu sein scheint. Wie viel Schwefelsäureatome sich dabei mit diesen 4 Wasseratomen verbinden, ist nicht durch Versuche ausgemacht. Es können entweder 2 oder

63 \*

4 sein; im ersteren Falle bildet sich SH<sup>3</sup> und im letzteren SH<sup>\*</sup>. Es ist hieraus klar, daß zur Zersetzung von 2 Atomen Alkohol entweder 4 oder 6 Atome wasserhaltiger Schwefelsäure verwendet werden, wodurch entstehen 1 At. Weinschwefelsäure (aus 1 At. Unterschwefelsäure und 2 At. Weinöl) und entweder die Verbindung von 2 At. Schwefelsäure mit 3 At. Wasser, oder von 4 At. Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, so daß entweder die Hälfte oder der dritte Theil der Säure in Weinschwefelsäure umgewandelt wird. So wie man gewöhnlich diese Säure darstellt, indem man Alkohol von 0,833 mit der Schwefelsäure vermischt, wird ein Theil der Säure zum Wegnehmen des dem Alkohol beigemengten Wassers verwendet, wodurch also die Menge der Weinschwefelsäure um so geringer ausfällt.

Nimmt man an, daß die Schwefelsäure nicht zersetzt wird, so ist die Bildung der Weinschwefelsäure einfacher zu erklären. Die Bestandtheile des Alkohols theilen sich in die Schwefelsäure: 2 At. Schwefelsäure verbinden sich mit 4 At. ölbildendem Gas aus 2 At. Alkohol, die dabei 2 At. Wasser absetzen und aus der Schwefelsäure 1 At. verdrängen, welche 3 At. Wasser sich mit 3 At. wasserhaltiger Schwefelsäure zu SH2 verbinden. In diesem Fall theilen sich 2 At. Alkohol und 5 At. wasserhaltiger Schwefelsäure auf folgende Weise:  $(\ddot{S}\dot{H} + \ddot{S}C^{\bullet}H^{\bullet}) + 3\ddot{S}\dot{H}^{2}$ . Vielleicht kann eine genaue Bestimmung der sich bildenden Quantität von Weinschwefelsäure, verglichen mit der unzersetzten Säure, entscheiden, welche Ansicht die richtigere ist, weil das Atom Wasser, welches sich nach der einen Ansicht mehr, als nach der andern bildet, einen leicht bestimmbaren Unterschied in den Quantitäten ausmachen muls.

Die Weinschwefelsäure ist zuerst von Dabit entdeckt worden, gerieth aber nachher wieder ganz in Vergessenheit, bis daß Sertürner von Neuem die Aufmerksamkeit darauf lenkte. Er nannte dieselbe Oinothyonsäure, und glaubte davon noch zwei andere Arten entdeckt zu haben, was sich aber durch spätere Versuche nicht bestätigte.

ie.

9

÷.

Ť.

īπ

·----

 $\overline{c}$ 

20

1

÷¢

21

:#

3

5

5

Ŀ.

11

15

ż

1.

£

Ŧ

Į

ż

2

Wird Alkohol mit seinem vierfachen Gewichte Schwefelsäure von 1,85 vermischt und das Gemische gelinde erhitzt, so wird die Zusammensetzung des Alkohols auf eine andere Weise zerstört. Die Schwefelsäure bemächtigt sich alles Wassers, welches im Alkohol enthalten und mit dem ölbildenden Gase verbunden ist, welches letztere dadurch frei wird und als Gas entweicht, wie ich bei der Bereitung dieses Gases im ersten Theile gezeigt habe. Die Säure schwärzt sich dabei und ein Theil des ölbildenden Gases wird durch die Einwirkung der Säure zerstört und in die oben beschrtebene schwefelhaltige Kohle verwandelt.

Lassaigne hat angegeben, daß wenn man Phosphorsäure in Alkohol auflöst, diesen abdestillirt, und mehreremale hinter einander wieder in die Retorte zurückgielst und abdestillirt, man zuletzt einen bräunlichen, dikken Rückstand bekomme, welcher, mit Wasser verdünnt, mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und, durch Abdampfen in der Luft, von der überschüssigen Kalkerde befreit, nach dem Abdampfen ein in feinen Nadeln angeschossenes Salz gebe, welches einen scharfen Geschmack habe und bei der Destillation Wasser, Weinöl, ein nach Essigäther riechendes Gas, und als Rückstand eine durch Kohle geschwärzte phosphorsaure Kalkerde gebe. Lassaigne glaubt, daß dieses Salz aus Kalkerde, Phosphorsäure und Bestandtheilen des Alkohols bestehe, die zu einer, mit der Weinschwefelsäure analogen Verbindung vereinigt seien. - Wird die Flüssigkeit mit Bleioxyd gesättigt, so soll man ein nicht krystallisirendes, in der Luft feucht werdendes, in Alkohol und Aether lösliches Bleisalz erhalten, welches sich entzünden läßt und mit Hinterlassung von Kohle und phosphorsaurem Bleioxyd verbrennt.

Alkohol und Salpetersäure wirken sehr heftig auf einender. Wird Alkohol mit gleich viel rauchender Salpetersäure vermischt, so erhitzt sich die Mischung sehr stark und kann durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure entzündet werden. Wird eine schwächere Salpetersäure mit Alkohol vermischt, so treten bei gelindem Erwärmen dieselben Zersetzungs-Erscheinungen, wie mit stickstofffreien Pflanzenstoffen ein, es entweichen Kohlensäure, Stickstoffoxyd und Salpeteräther in Gasform, und in der Flüssigkeit bilden sich Essigsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure, welche letztere, wiewohl nur in geringer Menge, krystallisirt erhalten werden kann. Enthält die Flüssigkeit zugleich salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, so bildet sich aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Säure mit dem Kohlenstoff des Alkohols knallsaures Metalloxyd, wie bei den Salzen dieser Metalle erwähnt worden ist.

Alkohol löst die Hydrate von Kali und Natron auf. Im ersten Augenblick ist diels eine bloße Auflösung, aber nach einigen Stunden färbt sich die Flüssigkeit und wird zuletzt braun. Diese Veränderung in der Zusammensetzung des Alkohols ist noch nicht näher untersucht; man giebt wohl an, daß hierbei ein Harz, nebst Essigsäure und Kohlensäure gebildet werde, es ist mir aber nicht bekannt, dass diels wirklich der Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen ist. Die Flüssigkeit setzt kein kohlensaures Kali ab, und wird sie eingekocht, so tritt ein Concentrationsgrad ein, wobei die braune Substanz zerstört wird und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kruste von Kohle bildet, unter der das Kalihydrat geschmolzen und farblos steht. Es enthält dann so viel Wasser, als es zu Krystallwasser bedarf, und erstarrt daher beim Erkalten. Bei Zerstörung der braunen Substanz bildet sich etwas Kohlensäure im Alkali. Die Hydrate von Lithion, Baryt-, Kalk- und Strontianerde werden von Alkohol nur in sehr geringer Menge aufgelöst, doch so, dass der Alkohol alkalisch wird, was sich jedoch nicht eher, als nach Verdunstung des größsten Theils des Alkohols, bemerken läßt. Ammoniakgas wird von Alkohol in großer Menge absorbirt. Die eigentlichen Erden und basischen Metalloxyde werden von Alkohol nicht aufgelöst,

Der Alkohol löst die von den Radikalen der Alka-

lien und alkaliscken Erden gebildeten Schwefelverbindungen auf. Die höchsten Schwefelungsstufen sind darin am leichtlöslichsten.

ię.

٩.

<u>#</u>[

÷.,

2

2

ż

1

ż

¢

3

1

E.

G

1

z

ľ

Der Alkohol ist nächst dem Wasser das am allgemeinsten angewendete Auflösungsmittel. Sein Vermögen, Gase aufzunehmen, habe ich schon bei Abhandlung der Gasabsorption durch Flüssigkeiten im ersten Theile angeführt. Sein Vermögen, feste Körper aufzulösen, interessirt weniger bei der Beschreibung des Alkohols, als bei Abhandlung der darin auflöslichen Körper. Ich habe daher, so weit dieß mit einiger Sicherheit bekannt war, bei allen Körpern ihre Auflöslichkeit in Alkohol angegeben, weshalb es zwecklos sein würde, dieß hier zu wiederholen.

Die Zusammensetzung des Alkohols ist von Th. de Saussure ausgemittelt worden. Durch eine Reihe von Versuchen fand er, daß die Elemente des Alkohols in einem solchen Verhältniß mit einander verbunden sind, dals man ihn aus 100 Th. ölbildendem Gas und 63,5 Th. Wasser, oder, in 100 Theilen, aus 61,16 von ersterem und 38,84 von letzterem zusammengesetzt betrachten kann. Gay-Lussac bemerkte, daß sich diese Gewichte wie die spec. Gewichte dieser Körper in Gasform verhalten, woraus also zu folgen schien, daß der Alkohol als aus gleichen Volumen von beiden zusammengesetzt betrachtet werden kann. Gay-Lussac hatte durch Versuche ausgemittelt, daß das specifische Gewicht des Alkoholdampfs 1,613 ist; das specifische Gewicht des Wassergases, zu dem specifischen Gewicht des ölbildenden Gases, 0,9804 + 0,6201 = 1,6005, woraus er schloß, daß sich diese beiden Volume zu einem condensirt haben. Duflos, so wie Dumas und Boullay d. j., haben die Richtigkeit hiervon durch neue Analysen bekräftigt. Ein Volum Alkoholgas enthält also, in Folge hiervon, ein gleiches Volum Sauerstoffgas, 2 Volume Kohlengas und 6 Volume Wasserstoffgas, und kann durch H + 2CH repräsentirt werden \*).

<sup>\*)</sup> Diels rührt davon her, dals, wenn das Wassergas sein gleiches

## Branntweinprobc.

Die Zusammensetzung des Alkohols dem Gewicht nach ist:

Kohlenstoff	52,6 <b>9</b> 0	2 A	tome,
Wasserstoff	12,896	6	
Sauerstoff	34,454	1	-

Das Gewicht von 1 Atom Alkohol,  $H^{6}C^{2}O = 290,314$ .

Die Anwendung des Alkohols ist bedeutend. Außer seinem allgemeinsten Verbrauch in mit Wasser gemischtem Zustand, als Getränk, wird er ferner als Brennmaterial, zur Bereitung von Harzfirnissen, als Auflösungsmittel einer Menge organischer und unorganischer Stoffe theils in der Pharmacie, theils in der Chemie, zur Aufbewahrung von thierischen Stoffen, welche in demselben nicht faulen, weil er ihnen das dazu nöthige Wasser entzicht, und zu vielem anderen Behuf angewendet.

Ueber Bestimmung der Alkoholmenge in wasserhaltigem Alkohol, Spiritus oder Branntwein.

Die Gewinnung des Branntweins ist ein Erwerbszweig für den Landmann geworden, und der Handel damit ist sehr bedeutend. Damit die Verkäufer den Preis ihrer Waare festsetzen und die Käufer wissen können, was sie bezahlen dürfen, müssen beide die Menge von Alkohol, welcher die eigentliche Waare im Branntwein ist, auszumitteln verstehen. Dieß geschieht nur durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Branntweins, und setzt dann voraus, daß keine andere fremde Stoffe darin aufgelöst seien, wodurch die Ausmittelung des specifischen Gewichts zu keinem Resultat führen würde. Aller Branntwein, der mit flüchtigen Oelen, Zucker u. dgl. versetzt ist, kann daher auf diese Weise nicht geprüft werden.

In dem Vorhergehenden führte ich schon an, daß sich der Alkohol beim Vermischen mit Wasser in einem ungleichen Verhältniß bei ungleicher Verdünnung zusam-

904

Volum Wasserstoffgas enthält, so enthält das ölbildende Gas sein doppeltes Volum Wasserstoffgas, worzus wiederum folgt, daßs gleiche Volumen von dem ülbildenden Gase und dem Wassergase I Atom Wasser mit 2 Atomen Kohlenwasserstoff im Maximum repräsentiren.

menzieht, und daß er, bei ungleicher Verdünnung, durch die Wärme ungleich ausgedehnt wird. Daher gelangt man durch Berechnung von dem, was man vom Alkohol und Wasser für sich weiß, zu keinem richtigen Resultat.

Bis zu Ende des Jahres 1827 bediente man sich in Schweden der Branntweinprobe von Wilcke. Mit dem ersten Januar 1828 hat die schwedische Regierung, auf Gutbefinden der Akademie der Wissenschaften, die Prüfung des Branntweins nach einer bequemerern und sicherern, in Preußen und Frankreich schon eingeführten, Methode festgesetzt, wodurch der Gehalt des Branntweins an wasserfreiem Alkohol sogleich in Procent ausgemittelt wird, und wobei man nur die Temperatur des Branntweins zu bestimmen hat, ohne nöthig zu haben, ihn bis zu einer gewissen Normaltemperatur zu erwärmen oder zu erkälten.

Da im Handel der Branntwein gemessen und nicht gewogen wird, so hat man es am vortheilhaftesten gefunden, die Probe dem Volum und nicht dem Gewicht nach festzusetzen, wiewohl letzteres viel genauer werden kann und nicht den durch die Temperatur veranlaßten Veränderlichkeiten unterworfen ist; dagegen aber ist das Wägen des Branntweins im Handel so unbequem, daß die größere Leichtigkeit der Probe bei Seite gesetzt werden muß.

Bei jeder Probe nach Volum muß das Volum des Alkohols zu einem gewissen Wärmegrad bestimmt werden, der für Schweden  $+20^{\circ}$  war. In England ist er  $+60^{\circ}$ Fahr.,  $=15^{\circ},55$  Celsius. In Preußen hat man dieselbe Temperatur angenommen, und in Frankreich  $+15^{\circ}$ . Da dieß ungefähr die Mitteltemperatur ist, bei der Branntwein gewöhnlich gemessen und geprüft wird, und da sie zugleich für Schweden anwendbar macht, was von Gay-Lussac für Frankreich ausgearbeitet wurde und was gewils das Vollständigste und Bequemste zum allgemeinen Gebrauch ist, was man bis jetzt in diesem Fache hat, so hat die Regierung auch für Schweden zu  $+15^{\circ}$  die Temperatur sestgesetzt, bei welcher bei der Prüfung des Branntweins das Volum des Alkohols bestimmt werden soll.

In Frankreich bedienten sich die Gelehrten des Areometers von Beaume, die Regierung dagegen gebrauchse die noch ältere Probe von Cartier, welches Instrument ungefähr nach demselben Princip wie das von Beaumé graduirt war und im destillirten Wasser 10 Gr., und 28 bei 78 Proc. Alkoholgehalt hatte. Alle Grade waren gleich groß und machten  $\frac{1}{T_T}$  vom Abstande zwischen jenen beiden Punkten aus, zeigten also um so weniger die Vermehrung des Alkoholgehalts an, je höher die Grade stiegen.

Seit 1730 bediente man sich in England zur Branntweinprüfung eines Areometers, welches Clarke's Hydrometer genannt wurde. Clarke hatte dasselbe von Messing construirt und mit abnehmbaren Gewichten versehen, um den kleinen Stiel zwischen der oberen und unteren Kugel herabzudrücken, und die den Temperatur-Veränderungen entsprachen. Man hatte festgesetzt, daß Branntwein von 0,916, bei + 60° Fahr., seine richtige Stärke als Handelswaare hätte, und diels wurde Probespiritus genannt. Man untersuchte dann zuerst die Temperatur der Flüssigkeit, hing dann dem Instrument das Gewicht an. welches mit dem beobachteten Thermometergrad bezeichnet war, und senkte dasselbe ein, welches dann im Probespiritus bis zu einem gewissen Hauptzeichen am Stiele sank. Ueber und unter diesem Zeichen war dieser graduirt, und die Grade darüber wurden obere, und die darunter untere Probe genannt, nach welchen nun der Werth des Branntweins bestimmt wurde, Diese Grade zeigten an, wie viel Wasser der oberen Probe zugelegt, oder wie viel von der unteren abgezogen werden mußste, um sie als Probespiritus zu haben. Dieser Bestimmung mangelte indessen die erforderliche Zuverlässigkeit, und das Parlament beschlofs daher eine Revision dieses Gegenstandes. Sir Charles Blagden unterzog sich, in Verbindung mit Gilpin, dieser Arbeit, und ihre ersten Versuche wurden 1790 publicirt. Man bemerkte darin mehrere Quellen zu Fehlern, die hätten vermieden werden

ŀ

52

Е

ų

đ

f

đ

ĩ

5

b

3

2

k

Ł

ŝ

können, und die Versuche wurden daher noch einmal mit Beobachtung aller der als nothwendig erachteten Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Auch diese Reihe von Versuchen wurde, noch ehe sie herauskam, strenge getadelt, und Gilpin hatte den rühmlichen Eifer, diese Versuche zum dritten Mal zu wiederholen \*); sie wurden von ihm in 102 Tabellen in den Philosophical Transactions für 1794 bekannt gemacht, und sie sind die Basis von Allem, was man seitdem für eine richtige Branntweinprüfung hinzugefügt hat. Gilpin bestimmte das spec. Gewicht der Alkoholmischungen, nachdem er abgewogene Quantitäten von Wasser mit abgewogenen Quantitäten von Alkohol von 0,825 vermischt hatte, bei + 60° Fahr. 40 solcher Mischungen wurden für jede Temperatur abgewogen, und eine solche Reihe wurde für jeden 5ten Grad auf Fahrenheit's Skale von  $+30^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}$  (d. h. von  $-1^{\circ},11$ bis 37°,8 Celsius) bestimmt, und bestand aus nicht weniger als 600 Wägungs-Resultaten.

Bedeutende Verbesserungen wurden darauf von Atkin und Syke mit den in England gebräuchlichen Branntweinproben gemacht, da sich aber dieselben nur auf den Probespiritus der Engländer beziehen und überdiels von solcher Art sind, daß ihre Beschreibung verwickelt werden würde, so übergehe ich sie.

In Preußen hatte Richter Branntweinwagen zu verfertigen angefangen, wodurch das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt wurde, welches man alsdann mit einer

<sup>\*)</sup> Als einen Beweis, wie schwer es ist, in solchen Fällen alle Anlässe zu Fehlern vorauszusehen, möge bemerkt werden, daß, als Gilpin bei der dritten Wiederholung seiner Versuche alles beobachtete, was er theils selbst, theils Andere bei seinen ersten bemerkt hatte, er keine Rücksicht auf die Quantität Luft nahm, welche von den gewogenen Flüssigkeiten verdrängt wird, und welche, bei dem von ihm angewendeten, empfindlichen Wägungsapparat, selbst nach verschiedenem Barometerstand, bemerklichen Einfluß haben konnte, obgleich man zugeben muß, daß dieser Einfluß von keiner Bedeutung bei Versuchen für practische Endzwecke ist, da er das spec. Gewieht kaum mehr als um 0,0001 ändert, wenn man dasselbe auf den luftleeren Raum reducirt.

### Branntweinprobe.

Tabelle verglich, die anzeigte, wieviel Procent Alkohol die Flüssigkeit dem Gewicht nach enthielt. Da diels aber wiederum bei einer allgemeineren Anwendung im Handel und in Beziehung auf die Abgaben, wo nach Maals bestimmt wurde, eine Rechnung erforderlich machte, so liefs die Regierung von der Akademie der Wissenschaften zu Berlin die Principien für eine sichere und bequeme Probe aufsuchen, und die Ausarbeitung wurde von Tralles unternommen. Er legte Gilpin's Resultate seinen Bestimmungen zu Grunde, und verwandelte den procentischen Gehalt dem Gewicht nach in den procentischen Gehalt dem Volum nach, für einen Alkohol, der bei + 60° Fahr. verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, 0,7946 spec. Gewicht, oder 0,7939 spec. Gewicht hatte, wenn der Alkohol von + 60° mit Wasser in seinem Maximum von Dichtigkeit verglichen wurde. Gilpin's Alkohol von 0,825 musste dann dem Gewicht nach aus 0,892 Alkohol und 0,108 Wasser bestehen, oder 92,6 Proc. von seinem Volum wasserfreien Alkohol enthalten. Folgende von Tralles berechnete Tabellen setzen das Wasser immer im Maximum von Dichtigkeit voraus, verglichen mit der spirituösen Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur.

Die folgende Tabelle zeigt den Alkoholgehalt in Procent vom Volum der Flüssigkeit an, welches den in der zweiten Columne angegebenen specifischen Gewichten entspricht, bestimmt bei der für diese Berechnungen angenommenen Normaltemperatur von + 60° Fahrenh. oder + 15°,55 Cels.

### Branntweinprobe.

L

T a b.

Unterschiede zwischen den spec. Gew. Procent, dem Volum nach Procent, den. Volum nach. Spec. der Fl zwischen den Fahr. Unterschiede bei Fal 15°,! der Spec. spec. Alkohol in Alkohol in 15°,55 Cels. ec. Gev. Flüssigk i + 60° Flüssigh Gew. Gew. nach. ဦ။ ခွ 0,9991 0,9541 6 · 9834 

#### 1000

### Branntweinprobe.

Alkohol in Procent, den Vulum nach.	Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. == 15°,55 Cels.	Unterschiede zwischen den spec. Gew.	Alkohol in Procent, denu Volum nach	Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. = 15°,55 Cels.	Unterschiede swischen den spec. Gew.
76	0,8739	26	89	0,8365	32
77	8712	27	90	8332	33
78	8685	27	91	8299	33
79	8658	27	92	8265	34
80	8631	27	93	8230	35
81	8603	28	94	8194	36
82	8575	28	95	8157	37
83	8547	28	96	8118	39
84	8518	29	97	8077	41
85	8488	30	98	8034	43
86	8458	30	99	7988	46
87	8428	30	100	7939	49
88	8397	31			

Die dritte Columne enthält die Unterschiede zwischen den über einander stehenden specifischen Gewichten \*). Mit dieser ihrer Angabe wird bezweckt, daß man den Alkoholgehalt in einer Flüssigkeit berechnen kann, deren spec. Gewicht bei + 15°,55 zwischen zwei in der Tabelle angegebenen Zahlen fällt. Wir wollen voraussetzen, das spec. Gewicht der Flüssigkeit sei 0,9260, welches einen Gehalt zwischen 53 und 54 Proc. Alkohol anzeigt. 0,9275, die nächste größere Zahl entspricht 53 Procent. Werden nun 0,9260 davon abgezogen, so bleiben 15. Der Unterschied zwischen dem specifischen Gewicht von 53 und 54 Procent Alkohol ist nach der Tabelle 21. Es ist klar, daß wenn diese Zahl die Vermehrung um ein Procent anzeigt, man sogleich findet, wieviel 15 anzeigt, denn

<sup>\*)</sup> Dafs diese so ungleichförmig zunehmen, rührt theils davon her, dafs die Reihe wirklich unregelmäßig ist, theils davon, dafs die in der Tabelle aufgestellten Zahlen nach Art der Decimalbrüche abgekürzt sind, wodurch manche Zahlen etwas größer und andere etwas kleiner als die absolut präcisen sind, aber immer mit Größen, die auf die Genauigkeit, zu der man beim Gebrauche der Tabelle kommen kann und zu kommen braucht, keinen wesentlichen Einfluß haben.

21:1,00 == 15:0,71; woraus also folgt, daß der Branntwein 53,71 Proc. Alkohol enthält. Will man aber keine Decimalbrüche brauchen, so wird 15 Zähler von einem Bruch mit 21 zum Nenner, der Alkoholgehalt ist dann nämlich 5344 Proc.

Will man dagegen das procentische Gewicht des Alkohols im Branntwein bestimmen, so multiplicirt man das Volum des Alkohols mit 0,7939, und dann verhält sich die Zahl, welche das spec. Gewicht des Branntweins ausdrückt, zu dem Product dieser Multiplication, wie 100 zu der gesuchten Zahl. In dem eben angeführten Beispiel sind  $53,71 \times 0,7939 \pm 42,64$ , und  $0,9260:0,4264 \pm 100:46$ , woraus also folgt, daß der Branntwein 0,46 seines Gewichts Alkohol enthält, und woraus wiederum folgt, daß 0,54 oder der Rest in 100, Wasser ist.

Aber bei Messungen der Stärke spirituöser Flüssigkeiten ist es oft nicht so leicht, sie gleichförmig durch die ganze Masse zu der für die Tabelle angesetzten Normaltemperatur zu bringen; es würde daher eine große Bequemlichkeit sein, für jeden Thermometergrad, bei dem die Probe gemacht werden kann, eine solche Tabelle zu haben, denn wenn die Temperatur unter + 15°,55 oder 60° Fahr. ist, so hat der Branntwein ein größeres, und wenn sie darüber ist, ein geringeres spec. Gewicht. Um diesem abzuhelfen, berechnete Tralles die beiden hier beigefügten Tabellen, von denen die eine die wirkliche Veränderung des spec. Gewichts beim Branntwein für jeden 5ten Fahrenheit'schen Grad angiebt, und die mit der Correction für die Abweichung im Resultat gemacht sind, welche durch die Volumveränderung des Glases, das man entweder beim Wägen in den Branntwein einsenkt. oder in welchem der Branntwein gewogen wird, entsteht.

## Branntweinprobe.

# Tab. II. zeigt die durch Wärme entstehenden Ver-

Alkohol in Proc. dem Vo-	oc. Gewicht ratur ausdrücken.					der Fli	issigkeit
lum nach.		+55°	50°	45°	40°	35°	<b>30°</b>
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	9919	<b>4</b> 5	7	9	10	10	9
10	9857	5	9	12	14	15	15
15	9802	6	12	17	21	23	25
20	9751	8	16	23	29	35	39
25	9700	10	21	31	39	48	56
30	9646	13	26	39	51	62	73
35	9583	·16	31	46	61	75	89
40	9510	18	35	52	70	87	103
45	9427	19	39	57	76	94	112
50	9335	20	40	60	80	99	118
55	9234	21	42	63	84	104	124
60	9126	22	43	65	86	107	127
65	9013	22	45	67	88	109	130
70	8892	22	45	68	90	112	133
75	8765	23	46	68	91	113	135 🖞
80	8631	23	47	70	92	115	137
85	8488	23	47	70	93	116	139
90	8332	24	48	71	94	117	140

Diese Tabelle hat daher nur eine sehr geringe Brauchbarkeit bei der Branntweinprüfung, aber da sie die durch bestimmte Temperaturwechsel entstehende positive Volumveränderung der ungleichen Mischungen ausdrückt, so hat sie einen wissenschaftlichen Werth, wegen dessen ich sie beifüge.

Die andere Tabelle dagegen drückt die Veränderun-

## Branntweinprobe.

änderungen im specifischen Gewicht des Branntweins.

### 1003

## .

іц 19

	Alkohol in Proc. vom Vo-	Del T	Zahlen, welche, von dem specifischen Gewich subtrahirt, das spec. Gewicht der Flüssig- keit bei dem von der Columne angezeigten Thermometergrad angeben.						lüssig-	
	lum.	60° Fahr.	65°	70°	75°	80°	85°	90°	. <mark>95</mark> °	100°
· 1	0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
	5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
	10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
	15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
	20	9751	9	19	30	41	53	66.	79	93
	25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
	30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
•	35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
	40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
	45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
	50	9335	21	42	63	84	106	128	150	173
	55	9234	22	43	65	87	109	132	155	178
	60	9126	22	44	67	90	113	136	159	183
	65	9013	22	45	68	92	115	138	162	187
	70	8892	23	46	69	93	117	141	165	190
	75	8765	23	46	70	94	119	143	167	192
	80	8631	23	47	71	96	120	144	169	194
	85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
	90	8332	24	48	72	<b>97</b> .	121	146	171	196

gen des spec. Gewichts bei denselben Temperaturen aus, so wie man sie unmittelbar durch Wägung in Glas oder durch Einsenkung von Glas findet. Es ist hierbei wohl zu beachten, daß die Tabelle nicht für den Fall paßt, wo das Wägen durch Einsenkung einer Wage von Messing oder eines Areometers von Messing geschieht.

i

III.

64

Tab. III. zeigt das ungleiche specifische Gewicht des unmittelbare Resultat beim Wägen ver-

Alkohol Procent.	1012P01010							
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.		
0	9994	9997	9997	9998	9997	9 <b>994</b>		
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922		
10	9868	9868	9868	9867	9865	9861		
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807		
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759		
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709		
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658		
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598		
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527		
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445		
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354		
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254		
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147		
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034		
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913		
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787		
80	8764	8743	8721	8699	8676	8653		
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510		
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355		

Temperatur.

Beim Gebrauche dieser Tabelle können zwei leicht zu machende Rechnungen vorkommen. a) Die erste besteht darin, daß, wenn zwar die beobachtete Temperatur, nicht aber das specifische Gewicht, genau mit einer der in der Tabelle angegebenen übereinstimmt, man den Alkoholgehalt berechnet, welcher dem beobachteten specifischen Gewicht entspricht. Diess wird am besten durch ein Beispiel klar. Angenommen, man habe die Temperatur des Branntweins zu + 50° Fahr., und das spec. Gewicht zu 0,8980 gefunden. Suchen wir seine Stelle in der Tabelle unter der Temperatur + 50°, so finden wir den Alkoholgehalt des Branntweins höher als 65, aber geringer als 70. Wir ziehen dann das beobachtete spec. Gewicht von der nächsten größeren Zahl in der Tabelle, d. h. der, welche 65 Proc. entspricht, ab. Diese Zahl ist 0,9056, welche, wenn 0,8980 abgezogen wird, 76 giebt.

#### 1004

t

Branntweins bei ungleichen Wärmegraden, wie sich das mittelst eines Körpers von Glas zeigt \*).

Temperatur

Alkohol	lemperatur.							
Procent.	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.		
0	9991	9987	9981	9976	9970	9962		
5.	9919	9915	9909	990 <b>3</b>	9897	9889		
· 10	9857	9852	9845	9839	9831	9823		
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761		
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701		
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640		
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574		
35	958 <b>3</b>	9567	9551	9535	9518	9500		
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419		
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329		
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232		
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128		
60	9126	9105	9083	<b>9061</b>	9039 ·	9016		
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901		
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778		
75	8765	8743	8720	8697	8673	8649		
80	8631	8609	8585	8562	8538	8514		
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370		
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214		

Wir nehmen dann den Unterschied im specifischen Gewicht zwischen 65- und 70 procentigem Alkohol, welcher 0,9056 - 0,8936 = 120 ist. Da diese 120 aber 5 Procent anzeigen, so fragt sich, wie viel bedeuten dann 76. Die Antwort ist 120:5 = 76:3,89, was nun das ist, was der Branntwein mehr als 65 Proc. enthält, so daß der ganze Gehalt 68,89 Proc. wird. b) Der zweite Fall besteht darin, daß man, wenn die Temperatur zwischen die in der Tabelle angegebenen Grade fällt, von der beobachteten Temperatur und dem spec. Gewicht die Alkoholprocente berechnet. Ein Beispiel erklärt auch hier besser, als die bloße Regel. Nehmen wir an, man habe  $+ 78^{\circ}$ Fahrenh. Temperatur und 0,9360 spec. Gewicht gefunden.

Das heißst hier: wenn man entweder den Branntwein in einer Flasche wiegt, oder in denselben eine Glasperle oder ein Areometer von Glas senkt.

Vergleicht man diese Zahlen mit den in der Columne für + 75° und + 80° Fahr. angegebenen, so sieht man sogleich ohne alle weitere Rechnung, dass der Gehalt des Branntweins zwischen 40 und 45 Proc. fällt. Es fragt sich nun, welches würde das spec. Gewicht von Branntwein von 40 und 45 Proc. Alkoholgehalt bei + 78° sein? Diels wird auf folgende Art beantwortet: man nimmt den Unterschied der beiden Zahlen, welche bei + 75° und bei + 80° 40 Procent entsprechen. Dieser ist hier 0,9456 - 0,9138 = 18. Dieser Unterschied zeigt an, daß das spec. Gewicht durch eine um 5° erhöhte Temperatur um 18 vermindert wird; aber + 78° ist 3° mehr als + 75°, und daraus folgt also, daß wie 5:18  $\pm$  3:10,8. Werden diese 10,8 von der Zahl abgezogen, welche das spec. Gewicht von 40 procentigem Alkohol bei + 75° anzeigt, so erhält man das spec. Gewicht von 40 procentigem Alkohol bei + 78°. Die Zahlen sind hier 0,9456 - 10,8 = 0,94452. Auf gleiche Weise findet man, daß 45 procentiger Alkohol bei + 78° ein spec. Gew. von 0,93576 hat; denn 0,9369 - 0,9350 = 19, und 5:19 = 3:11.4. Nachdem wir also nun gefunden haben, daß 40procentiger Alkohol bei + 78° ein spec. Gewicht hat von 0,9445 und 45 procentiger 0,9358 (mit Weglassung der 5ten Decimalstelle), so hat man dieselbe Rechnung wie im ersten Beispiel, nämlich das beobachtete spec. Gewicht von der größeren Zahl, die 40 Proc. anzeigt, zu subtrahiren, was 0,9445 - 0,9360 = 85 giebt, und das spec. Gewicht für 45 Proc. von der für 40 Proc., nämlich 0,9445 - 0,9358 = 87, aber wie 87:5 = 85:4,9, welche also, zu 40 gelegt, einen Gehalt von 44,9 Proc. Alkohol anzeigen.

In den Fällen, wo man sich zu diesen Bestimmungen eines Areometers von Messing bedienen würde, kann man folgende Reductions-Anweisung gebrauchen, wobei die unter der Temperatur stehenden Zahlen von dem spec. Gewicht abgezogen, wenn die Temperatur unter  $+60^{\circ}$ , und dazu addirt werden, wenn sie darüber ist. Für  $+60^{\circ}$  bedarf es natürlicherweise keiner Correction.

Branntweinprobe.

È:

E.

2

£

5

é,

1

Ľ

١.

1007

Fahrenh. Grade	30°	35	40	45	50	55
Zahl zu subtrahiren	_ 5	- 4	- 3	- 2	- 2	- 1
Fahrenb. Grade	65°	70	75	<b>80</b> ·	85	
Zahl zu addiren	+ 1	+ 2	+ 2	+ 3	+ 4	

Die oben aufgestellten Tabellen leiten zur Beantwortung der Frage: wieviel Procent Alkohol enthält der Branntwein von seinem Volum, wenn es bei der Normaltemperatur + 60° Fahr. wäre? Wenn aber der Branntwein z. B. + 80° beim Messen und bei der Probe hat, so wird das Resultat der Probe nicht Alkohol in Procent von dem Volum, welches er dann hat, sondern von dem, welches er beim Abkühlen bis zu + 60° bekommt. Wird z. B. derselbe 49<sup>t</sup> procentige Branntwein das eine Mal im Keller bei + 40° Fahr. (9° Cels.) gemessen, und das andere Mal, wenn er an einem warmen Sommertag vom Schiff oder Wagen geladen wird und er eine Temperatur von + 80° (26<sup>3</sup>/<sub>x</sub> ° Cels.) hat, so entsteht im letzteren Falle eine Volumvermehrung von 14 Kannen auf 1000, und folglich ein scheinbar größerer Gehalt von 6,9 Kannen Alkohol. Es ist deshalb für alle solche Fälle bei dieser Waare eine bestimmte Normaltemperatur nothwendig, und nicht allein für die Temperatur, wobei der Alkoholgehalt durch die Probe ausgemittelt, sondern auch für die Temperatur, wobei das Volum des Branntweins gemessen werden soll. Da es nicht angeht, denselben für das Messen zu erwärmen oder abzukühlen, so muß sein Volum für die Normaltemperatur aus dem berechnet werden können, welches man durch Messen bei einer anderen Temperatur für ihn findet. Um eine solche Berechnung zu machen, wollen wir einen Branntwein von 49,25 Proc. Alkoholgebalt bei + 60° annehmen, der eine Temperatur von  $+75^{\circ}$  hat.

Wir suchen dann sein spec. Gewicht in Tab. L auf, und finden für 49 Proc. 0,9354. Für die 0,25 Proc.,

welche der Branntwein darüber hält, bekommen wir das spec. Gewicht dadurch, daß, da die Tabelle eine Vermehrung um 1 Proc. im Alkoholgehalt anzeigt und sich das spec. Gewicht mit 19 vermindert, so muß sich verhalten  $1,00:19 \pm 0,25:4,75$ , welche, von 0,9354 abgezogen (mit gewöhnlicher Abkürzung des Decimalbruchs), 0,9349 geben. Dieß ist nun das spec. Gewicht für  $+60^{\circ}$ . Es wird zu  $+75^{\circ}$  nach der Tab. II. auf die Weise reducirt, daß man die Zahlen, welche 45 und 50 Procent entsprechen, aufsucht; der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist 63 - 60 = 3; diese 3 entsprechen 5 Procent; es heißt dann: 5 Proc.: 3 = 4,25 Proc.: 2,55. Diese 2,55addirt man nun zu 60 (oder was 45 Procent entspricht),

Tab. IV. zeigt den wirklichen Gehalt von Alkohol, bei Flüssigkeit bei dem Thermometergrad

Alkohol-	Temperatur.							
gehalt Procent.	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.		
0	9994	9997	9997	9998	99997	999 <b>4</b>		
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922		
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861		
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807		
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759		
20 25 30 35 40	9753 9717 9671 9615	9782 9746 9707 9658 9598	9738 9695 9644 9581	9729 9684 9629 9563	9720 9672 9614 9546	9709 9659 9599 9528		
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447		
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356		
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256		
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150		
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038		
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917		
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792		
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659		
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517		
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363		

ŕ

t

L

ŀ

٤

2

ł

Ł

ł

ſ

giebt 62,55 für 49,25 Proc., die von 0,9349 abgezogen werden, was (mit gewöhnlicher Abkürzung) 0,9276 für das spec. Gewicht von 49,25 Proc. Branntwein bei  $+75^{\circ}$ giebt. Nun sagt man: wie sich die Zahl, die das spec. Gewicht bei  $+75^{\circ}$  ausdrückt, sich zu der Zahl für das spec. Gewicht bei  $+60^{\circ}$  verhält, so verhält sich die Anzahl der abgemessenen Kannen bei  $+75^{\circ}$  zu der, welche für  $+60^{\circ}$  gesucht wird; wird nämlich die Anzahl der Kannen zu 1000 angenommen, so ist 0,9349:0,9246 = 1000: 992,2. Wenn aber 1000 Kannen bei  $+60^{\circ}$ 492,5 Kannen wasserfreien Alkohol enthalten, so können 992,2 nur 488,6 enthalten.

Alkohol-		Temperatur.							
gehalt Procent.	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F			
0	9901	9987	9981	9976	9970	9962			
5	9919	9915	9909	9903	<b>9897</b>	9889			
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823			
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761			
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700			
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638			
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572			
35	9583	9566	9549	9532	9514	949			
40	9510	9491	9472	9452	9433	941			
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320			
·50	9335	9313	9290	9267	9244	922			
55	9234	9211	9187	9163	9139	911			
60	9126	9102	9076	9051	9026	900			
65	9013	8988	8962	8936	8909	888			
70	8892	8866	8839	8812	8784	875			
75	8765	8738	8710	8681	9652	862			
80	8631	8602	8573	8544	8514	848			
85	8488	8458	8427	8396	8365	833			
90	8332	8300	8268	8236	8204	817			

 $+60^{\circ}$  gemessen, in Procent von dem Volum, welches die hat, wobei die Probe gemacht wird.

1009

Obgleich diese Berechnungen eigentlich nicht schwer sind oder mehr als gewöhnliches Rechnen erfordern, so werden sie doch durch eine andere Tabelle entbehrlich, welche diese Rechnungen schon gemacht enthält, und die also zeigt, wie viel Procent vom Volum der Flüssigkeit, bei der Temperatur, welche sie während der Probe hat, Alkohol sind, gemessen bei + 60°, wodurch also das Resultat der zuletzt angeführten Rechnung unmittelbar in der Tabelle angegeben wird.

Die oben (pag. 1006.) angeführte Reduction für Messing auf Glas, gilt auch bei dieser Tabelle. Im Uebrigen gebraucht man diese Tabelle nach denselben, bei Tab. III. gegebenen Vorschriften.

Ein anderer Umstand bei Behandlung des Branntweins ist die Verdünnung eines stärkeren Branntweins bis auf einen bestimmten niedrigeren Procentgehalt. Diess kommt nicht selten vor und erfordert, wenn es leicht und sicher bewerkstelligt werden soll, eine vorhergehende Rechnung, die an sich selbst ganz leicht ist. Für diese Operation eignen sich vorzüglich gut Tabellen, die nach Procentgehalt dem Gewicht nach berechnet sind, weil man dann sogleich sieht, ein wie großes Gewicht Wasser man zuzusetzen hat. In diesem Falle muß man also, nach der schon gegebenen Anweisung, die Volum-Procente des Alkohols auf Gewichts-Procente reduciren, da das Fehlende an 100 der Wassergehalt des Branntweins dem Gewicht nach ist. Man habe einen Spiritus von 77 Proc., der durch Verdünnung zu Branntwein von 49 Proc. gemacht werden soll. Durch Rechnung, die hier anzuführen überflüssig wäre, findet man dann, dass 77 Volum-Procente dem Gewichte nach 70 Procent Alkohol und 30 Procent Wasser entsprechen, und daß 49 Volum - Procente 41,5 Alkohol und 58,5 Procent Wasser dem Gewicht nach entsprechen. Man sagt dann: wie 41,5: 58,5 = 70: 98,65. Aber der stärkere Spiritus enthält seine 70 Gewichtstheile Alkohol schon mit 30 Gewichtstheilen Wassers verbunden; werden diese von 98,65 abgezogen, so bleiben 68,65 Th. für reines Wasser,

1010

٢,

Ľ,

2

ų,

X;

21

2

٠ţ

ξ

\$

2

F

ţ

2

t

Ľ

ł

welche zugesetzt werden sollen. Nun müssen wieder diese in Procent vom Volum des stärkeren Spiritus verwandelt werden, damit man sie nicht zu wiegen, sondern zu messen hat. Diels geschieht, wenn man das spec. Gewicht des zu verdünnenden Weingeistes mit dem Gewicht des Wassers multiplicirt und mit dem spec. Gewicht des Wassers dividirt, was hier  $\frac{0,8712 \times 68,65}{0,0004} = 59,9$ , oder 0.9991 100 Kannen von 77 procenthaltigem Spiritus müssen mit 59,9 Kannen Wassers verdünnt werden, um Branntwein von 49 Proc. zu geben. Dabei bekommt man gleichwohl nicht 159,9 Kannen, weil sich das Gemische zusammenzieht. Will man dann das Volum des Gemisches wissen, so multiplicirt man das Volum von dem zu verdünnenden Spiritus mit seinem Procentgehalt nach dem Volum, und dividirt das Product mit dem Procentgehalt, zu welchem er verdünnt worden ist, was hier  $\frac{100 \times 77}{49}$ = 157,14 giebt, woraus also eine Zusammenziehung von 159,9 zu 157,14 Kannen hervorgeht. Will man eine bestimmte Quantität Branntwein von einem geringeren Procentgehalt durch Verdünnung von Spiritus hervorbringen, und wünscht man die zu diesem Quantum Branntwein erforderliche Menge von Spiritus zu wissen, so multiplicirt man das Volum von Branntwein, welches man haben will, mit dem Procentgehalt, den dieser haben muß, und dividirt das Product mit dem Procentgehalt, den man zu verdünnen beabsichtigt. Hat man z. B. 75 Proc. Spiritus und will 50 Kannen 49 Proc. Branntwein hervorbringen, so bekommt man  $\frac{50 \times 49}{75} = 32,67$ ; man braucht also  $32\frac{2}{5}$ Kannen von 75 procentigem Spiritus.

Zuweilen hat man einen stärkeren Spiritus mit einem Branntwein zu verdünnen, der zu wenig Alkohol enthält, um verkaufbare Waare zu sein. Man will z. B. 77 Proc. Spiritus mit 25 Proc. Branntwein zu 49 procentigem verdünnen. Dann werden diese alle drei zu Gewichtsprocenten reducirt. Die beiden, eben als Beispiel gebrauchten, enthalten 70 und 41,5 Proc. Alkohol dem Gewicht

nach. 25 Volum-Procent entsprechen 20,46 Proc. an Gewicht. In dem zuzusetzenden Branntwein verhält sich das Gewicht des Alkohols zu dem des Wassers wie 41,5 : 58,5. Man findet dann, wie viel Wasser der schwächere im Ueberschuß enthält, durch folgende Rechnung: 41,5:58,5 = 20,46: 28,84. Werden diese von 79,54, dem Wassergehalt des schwächeren Branntweins, abgezogen, so hat man 79.54 - 28.84 = 50.7 Wasser im Ueberschuls. Darauf berechnet man, wieviel Wasser zur Verdünnung des stärkeren nöthig ist, was, nach dem eben angeführten Beispiel, 68,65 Proc. vom Gewicht des Spiritus beträgt. Es heißt dann: wenn 100 Th. von dem schwächeren Spiritus 50,7 Proc. Wasser im Ueberschuß enthalten, wieviel wird davon erfordert, um 68,65 zu enthalten, welches giebt 50,7:100 = 68,65:135,4 Gewichtstheile von dem schwächeren Spiritus, um 100 Th. vom stärkeren zu verdünnen. Aber diese müssen nun auf Volum reducirt werden, und dieß geschieht, wenn man das Gewicht des schwächsten Branntweins mit dem specifischen Gewicht vom stärkeren Spiritus multiplicirt und mit seinem eigenen dividirt, was  $\frac{135,4 \times 0,8712}{2} = 121,61 \text{ giebt, woraus also folgt, dais}$ 

100 Kannen von Spiritus von 77 Proc. 121,61 Kannen Branntwein von 25 Proc. bedürfen, um in Branntwein von 49 Proc. verwandelt zu werden. Um sein Volum zu finden, dividirt man die gemengten Gewichtsquantitäten mit dem specifischen Gewicht des erhaltenen Gemenges. Dieß geschieht durch Aufstellung folgender Proportion: 100 : 135,4 = 0,8712 : 1,1796, welche beiden letzteren Zahlen die relativen Gewichte sind, wenn das Volum vom stärkeren Spiritus zu 100 genommen wird; aber 87,12 + 117,96 = 205,08 und 205,08  $\times$  0,9314 = 219,24, woraus man findet, daß sich das Gemische von 221,6 zu 219,24 Kannen zusammengezogen hat.

Das bis hierher Abgehandelte ist, so zu sagen, das Rationelle von der Prüfung des Branntweins auf seinen Alkoholgehalt und seine Verdünnung, und ich führte es an, weil die, welche sich mit dem Studium der Chemie

beschäftigen, damit bekannt sein müssen. Gleichwohl giebt es eine Methode, wodurch alle diese Rechnungen entbehrlich werden, und vermittelst welcher man, ohne Kenntniß von diesen wissenschaftlichen Principien zu haben, zum Zweck gelangt; diels ist der Fall, wenn die Branntweinwage nicht nach dem spec. Gewicht, sondern nach Procent vom Volum des Alkohols graduirt ist. Die Angaben eines solchen Instruments sind zwar ganz richtig für die Temperatur, für die es graduirt ist; bei anderen Temperaturen aber zeigt es die Procente an, denen nach der Taf. IV. ein gleiches spec. Gewicht mit den Procenten bei der Normaltemperatur entspricht. Dann bleiben keine andere Rechnungen, als die für die Intervallen übrig, und berechnet man auch diese für jeden Grad und jedes Procent, so kann man mit Hülfe der Procentprobe und der Hülfstabelle alle Rechnung entbehren.

Die Procentprobe wird nach folgender, von Tralles berechneten Tabelle verfertigt und controllirt, wobei die Tab. L zu Grunde gelegt ist.

Tab. V. zeigt die relativen Längen der Röhre des Areometers, welche immer einem Procent Alkohol bei + 60° Fahr. oder 15°,55 Cels. entsprechen.

Alkohol in Procent vom Volum.	Länge des eingesenkten Theils der Röhre.	Abstand zwi- schen jedem Procentgrad.	Alkohol in Procent vom Volum.	Länge des eingesenkten Theils der Röhre.	Abstand zwi- schen jedem Procentgrad.
0	9		12	169	12
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	9 24 39 54 68 82	15	12 13 14 15 16 17 18 19	180	12 11 11 11 11 11 10 10 10 10 11 11
2	39	15	14	191 202	11
3	54	15	15	202	11
4	68	14	16	213 224 235 245 256	11
5	82	14	17	224	11
6	95	13	18	235	11
7	108	13	19	245	10
8	121	13	20	256 ·	10
9	133	12	21	266	10
10	133 145	15 15 15 14 13 13 13 12 12 12	22 23	277 288	11
11	157	12	23	288	11

Alkohol in Procent vom Volum.	Länge des eingesenkten Theils der Röhre.	Abstand zwi- schen jedem Procentgrad.	Alkohol in Procent vom Volum.	Länge des eingesenkten Theils der Röhre.	Abstand swi- schen jedem Procentgrad.
24	299	11	63,	1039	28
25	310	11	64	1067	28
26	321	11	65	1096	29
27	332	11	66	1125	29
28	344	12	67	1154	29
29	355	11	68	1184	30
30	367	12	69	1215	31
31	380 393	· 13 13	70 71	1246 1278	31 32
32 33	595 407	13 14	71 72	1310	32 32
55 34	407	14	73	1342	32 32
35	434	14	74	1375	33
36	449	15	75	1409	34
37	465	16	76	1443	34
38	481	16	77	1478	35
39	498	17	78	1514	36
40	515	17 17	79	1550	36
41	533	18	80	1587	37
42	551	18	81	1624	37
43	569 ·	18	82	1662	38
44	588	18	83 84	1701	39
45	608	20	84	1740	39
46	628	20	85	1781	41
47	648	20	86	1823	42
48	669	21	87 82	1866	43
49	690 <sup>°</sup>	21 22	88 89	1910 1955	<b>44</b> 45
50 51	712 735	22 23	90	2002	43 47
52	758	23	91	2050	48
53	782	24	92	2099	49
54	806	24	93	2150	51
55	830	24	94	2203	53
56	854	24	95	2259	56
57	879	25	96	2318	59
58	904	26	97	2380	. 62
59	931	26	98 99	2447	67
60	957	26	99	2519	72
61	984	27	100	2597	78
62	1011	27	[		
•	1	•	•	•	

•

•

7

Um diese Tabelle zur Construction eines Areometers zu gebrauchen, muß man sich zuvor zwei Flüssigkeiten von einem bestimmten und präcisen Procentgehalt und von + 60° Fahr. verschaffen. Die eine von diesen Flüssigkeiten kann auch reines destillirtes Wasser sein. Ist z. B. die eine Wasser und die andere Branntwein von 49 Proc., so bemerkt man die beiden Punkte, bis zu welchen das Instrument in diesen Flüssigkeiten sinkt. Die Tabelle zeigt dann, daß wenn man dieses Stück in 681  $(600 - 9 \pm 681)$  Theile theilt, man durch Zulegung von 22 solchen Theilen den 50 Procent-Punkt bekommt, von noch 23 solchen den 51 Procent-Punkt u. s. w., und wenn man, wie die Tabelle anweist, 9 solcher Theile unter 0, oder dem Punkt, wobei das Instrument in reinem Wasser steht, absticht, so zeigen die in der Tabelle angegebenen Zahlen den relativen Abstand von dem äuſsersten abgestochenen Punkt bis zu jedem Procentgrad an. Es ist daher sehr leicht, bloß ein Stück der Skala zu graduiren, wenn man z. B. Probe-Flüssigkeiten von 32 und 80 Proc. Alkohol hat. Man zieht dann die die niedrigeren Grade bezeichnenden Zahlen ab, von denen man nun annimmt, daß sie in die Kugel oder den Cylinder selbst vom Areometer fallen.

Diese relativen Längenmaaße setzen eine vollkommen cylindrische Skala-Röhre am Areometer voraus. Eine solche ist wohl selten oder nie zu haben; ist aber die Röhre nicht conisch, sondern bloß etwas uneben, und übersteigt diese Unebenheit nicht  $\frac{1}{85}$  vom Durchmesser, so ist die Röhre brauchbar. Größere Abweichungen oder ein beständiges Schmalerwerden machen dieselbe ganz untauglich. Man prüft dieß, entweder vor Verfertigung des Areometers, vermittelst eines Instrumentes, welches mit einem beweglichen und vergrößernden Index die Ungleichheiten mißt, oder nach der Graduirung des Areometers durch Einsenkung in Flüssigkeiten von bestimmtem Procentgehalt und Temperatur.

Gay-Lussac hat nachher Tabellen zur Prüfung und Verdünnung des Branntweins ausgearbeitet, für welche

+ 15° Cels. zur Normaltemperatur genommen sind. Diese Tabellen gründen sich auf folgende specifische Gewichte von wasserfreiem Alkohol und seiner Gemische mit Wasser, bei denen das spec. Gewicht mit dem des Wassers bei + 15° und nicht in seinem Maximum von Dichte verglichen ist.

Alkohol in Procent.	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.
100	0,7947
95	0,8168
90	0,8346
<b>85</b> ·	0,8502
80	0,8645
75	0,8799
70	0,8907
65	0,9027
60	0,9141
55	0,9248
50	0,9348
45	0,9440
40	0,9523
35	0,9595
, 30	0,9656

Diese Zahlen scheinen sich auf, von Gay-Lussac angestellte, aber noch nicht bekannt gemachte Versuche zu gründen; denn obgleich die hauptsächlichste Verschiedenheit von denen von Tralles darin liegt, daß der eine das Gewicht des Alkohols mit dem des Wassers, als 1,000, und der andere mit dessen Gewicht, als 0,9991, verglichen hat, so entstehen doch Verschiedenheiten, wenn die Zahl von Tralles, nach der pag. 1004. angegebenen Tabelle, um einen Grad Fahrenheit, d. h. zu + 59° reducirt und dann mit 0,9991 dividirt wird. Der wasserfreie Alkohol von Tralles wird dann 0,7951. Die beim spec. Gewicht der Gemische eintreffenden Verschiedenheiten werden noch geringer und verschwinden gegen das untere Drittel der Reihe gänzlich. Man sieht daraus, daß Gay-Lussac das spec. Gewicht des wasserfreien Alkohol genauer bestimmt hat, und aus den ungleichen Abweichun-

1016

gen, die sich bei einer berechneten Vergleichung seiner und der Zahlen von Tralles zeigen, scheint hervorzugehen, daß Gay-Lussac außerdem auch die spec. Gew. der Gemische corrigirt habe. Auf jeden Fall sind die Verschiedenheiten so klein, daß sie bei der Anwendung im Allgemeinen ohne Nachtheil versäumt werden können.

Gay-Lussac's Tabellen \*) sind so construirt, dafs wenn die Temperatur des Branntweins ausgemittelt ist, zu welchem Procentgrad auch das Instrument sinkt, die erste Tabelle anzeigt: 1) wie viel Procent von seinem Volum der Branntwein Alkohol enthält, wenn er bei + 15° gemessen wird, und 2) wie viel 1000 Volumtheile Branntwein ausgedehnt oder zusammengezogen werden, wenn er von der Temperatur, die er hat, zu + 15° erwärmt oder abgekühlt wird. Man bekommt also beim ersten Anblick der Tabelle die Resultate, die durch Rechnung mit Hülfe der Tabellen I., II. und III. von Tralles erhalten werden. Eine andere Tabelle von Gay-Lussac giebt dann die Alkoholmenge in Procent vom Volum der Flüssigkeit und also das berechnete Resultat von Tralles's IV. Tabelle an. Um nicht die bei Verdünnung des Alkohols angeführten Berechnungen nöthig zu haben, hat Gay-Lussac auch eine Tabelle für die Verdünnung mit Wasser gegeben \*\*). Das nach Gay-Lussac's Angaben eingerichtete Procent-Areometer ist nun auch in Schweden eingeführt, und die von ihm berechneten Tabellen als Richtschnur bei der Branntwein-Prüfung gesetzlich festgestellt worden \*\*\*).

#### A etherarten.

Wird Alkohol mit einer stärkeren und concentrirten Säure vermischt und das Gemische in einem Destillations-

<sup>\*)</sup> Herausgegeben in Paris 1824, unter dem Titel: Instruction pour l'usage de l'alcoolométer centesimal et des tables qui l'accompagnent, par M. Gay-Lussac.

<sup>\*\*)</sup> Diese Tabellen sind zum allgemeinen Gebrauch, auf Veranstaltung der Akademie der Wissenschaften, in einer kleinen Schrift im Schwedischen, 1897, herausgegeben worden.

<sup>•••)</sup> Beschreibung der Areometer siehe im IV. Th.

apparat gelinde erhitzt, so destillirt eine neugebildette, flüchtige Flüssigkeit über, welche man Aether nennt. Diese Flüssigkeit ist von verschiedener Art, je nach der Natur der angewendeten Säure, und enthält bisweilen die Säure in chemischer Verbindung. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borfluorwasserstoffsäure bringen dieselbe Art von Aether hervor, welcher keinen von den Bestandtheilen der Säure enthält. Zur Bildung des Aethers müssen diese Säuren concentrirt sein, und ihre Wirksamkeit beruht darauf, daß die Hälfte des Sauerstoffs, welchen der Alkohol enthält, sich mit Wasserstoff zu Wasser vereinigt, welches die Säure verdünnt, während nun das ölbildende Gas des Alkohols mit der halben Quantität seines Wassers übrig bleibt und den überdestillirenden Aether bildet. Die Aetherbildung geht eigentlich erst bei der höheren Temperatur vor sich, bei welcher der neugebildete Aether überdestillirt, jedoch ist diels nicht ohne Ausnahme. Die beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure, durch Bildung von Weinschwefelsäure, eintretende Zersetzung, spielt hierbei keine wesentliche Rolle, und es kann die Aetherbildung statt haben, wenn sich auch gar keine Weinschwefelsäure bildet, wie ich weiter unten zeigen werde. Obgleich also die Aetherbildung hauptsächlich auf der Wegnahme des halben Wassergehalts des Alkohols (wenn man denselben als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachtet) zu beruhen scheint, so ist es jedoch nicht gleichgültig, durch welchen Körper diese Wegnahme geschieht. Die alkalischen Erden und die Alkalien bilden. ungeachtet sie das Wasser mit einer größeren Kraft als z. B. wasserhaltige Schwefelsäure binden, keinen Aether, und es ist hierzu durchaus nothwendig, dass der auf den Alkohol wirkende Körper elektronegativ sei. Deshalb wird auch der Alkohol, wiewohl nur unvollständig, von verschiedenen, leicht zersetzbaren Metalloxyd-Salzen in Aether verwandelt.

Die Salzbilder und ihre Wasserstoffsäuren gehen mit den Bestandtheilen der von ihnen gebildeten Aetherarten eine chemische Verbindung ein.

Auf

Auf 'gleiche Weise findet man salpetrichte Säure in dem durch Salpetersäure gebildeten Aether, und wird, bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure und Alkohol, Ameisensaure, Essigsaure, Benzoesaure, Oxalsaure, Weinsaure oder Aepfelsäure zugesetzt, so vereinigen sich diese Säuren mit dem, durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildeten Aether; mit den flüchtigen Säuren bilden sich eigene flüchtige Aetherarten, während die nicht flüchtigen Verbindungen geben, die sich nicht überdestilliren lassen, und die also nur in Folge ihrer Zusammensetzung, nicht wegen ihrer Eigenschaften, zu den Aetherarten gerechnet werden können. Bei Beschreibung dieser Aetherarten werde ich diejenige Aether nennen, welche von der angewendeten Säure nichts enthält, und bei den anderen werde ich den Namen der Säure hinzusetzen, deren Bestandtheile sich damit verbunden haben, jedoch so, daß ich, zur Vermeidung der Verlängerung des Namens, 'das Wort Säure weglasse, und also z. B. Chlorwasserstoffäther, Essigäther, statt Chlorwasserstoffsäure-Aether, Essigsäure-Aether sage \*).

#### 1. Aether. (Schweselsäure-Aether.)

Die ersten Vorschriften zur Bereitung des Aethers wurden 1540 von Walerius Cordus gegeben, der denselben Oleum vitrioli dulce nannte. Den Namen Aether erhielt er 190 Jahre später von Frobenius, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker und Pharmaceuten von Neuem darauf lenkte.

Man hat zwei verschiedene Methoden, den Aether zu bereiten; entweder man vermischt die Säure und den Alkohol auf einmal mit einander und destillirt das Gemische, oder man läßt den Alkohol in einem feinen Strahl in die

<sup>\*)</sup> Einige Schriftsteller haben dafür das Wort Naph the gebraucht; da diefs aber von Altere her für ein, weiter unten zu beschreibendes, Naturproduct gebraucht wird, so ist es ganz zwecklos, dieses Wort von seiner richtigen Bedeutung wegzuziehen. Diese Schriftsteller gebrauchen das Wort Aether in derselben Bedeutung, wie hier, sagen aber Salpeternaphthe, Essignaphtha etc. III. 65

etwas verdünnte und zuvor bis + 100° - 105° erhitzte Säure fließen,

1. Man vermischt gleiche Theile Alkohol von 0,830 spec. Gewicht bei + 20° und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. auf die Weise mit einander, daß man den Alkohol zuerst in eine tubulirte und hinlänglich geräumige Retorte gielst, und ihn dann so in Bewegung setzt, dass er sich um eine, dadurch in der Mitte entstehende, trichterförmige Vertiefung schwingt, in die man, unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung, die Säure in einem sehr dünnen Strahl einfließen läßt. Die Mischung erhitzt sich dabei bis zu + 70° und darüber, man fügt nun sogleich eine geräumige Vorlage an, legt die Retorte in eine erwärmte Sandkapelle und befördert die Destil-Die Aetherbildung geht erst bei einer gewissen lation. Temperatur vor sich. Läßt man das Gemische erkalten, um es erst nachher in der Sandkapelle langsam zu erhitzen, so destillirt während dessen sehr viel Alkohol unverändert ab, ehe die Temperatur eintrifft, wobei die Aetherbildung beginnt. — Die Vorlage muls hierbei geräumig und künstlich abgekühlt sein. Am besten ist es, wenn die Vorlage eine röhrenförmige, nach unten gewandte Tubulatur hat, welche durch einen Kork geht und luftdicht in eine Flasche befestigt werden kann. In dieser sammelt sich das Destillat an und sie kann nach Belieben gewechselt werden. Es ist nur wenig Hitze nöthig, die Feuerung muß vorsichtig geschehen, und das Kochen schwach und gleichförmig unterhalten werden. Der in dem Retortenhalse und der Vorlage sich condensirende Aether bildet eigenthümliche Streifen, und sobald diese aufzuhören anfangen, wird das Feuer weggenommen, denn aller Aether, der von dieser Portion Alkohol erhalten werden konnte, ist nun übergegangen. Wird die Operation noch weiter fortgesetzt, so fängt der Apparat bald sich mit einem weißen Rauch zu erfüllen an, der nach schweflichter Säure riecht, und es erscheinen neue Streifen, die aber nun mehr aus einzelnen Oeltropfen bestehen, die übergehen und eine besondere Schicht unter dem angesam-

.

melten Aether bilden. Dies ist Weinöl (wovon nachher ausführlicher), welches sich aus der Weinschwefelsäure, die sich nun zu zersetzen anfängt, abscheidet, und die Bildung dieses Oels hat man bei der Aetherbereitung mit aller Sorgfalt zu vermeiden.

Die in der Retorte zurückbleibende Säure ist gewöhnlich schwarz. Sie kann noch halbmal so viel Alkohol mehr, wenn man denselben zu mehreren Malen nach einander zusetzt und destillirt, in Aether verwandeln.

2. Die vortheilhafteste Methode, Aether zu bereiten, ist von Boullay entdeckt worden. Sie beruht darauf, daß man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Temperatur der Aetherbildung erhitzte Säure fließen läßt. Würde die Säure ein spec. Gewicht von 1,85 haben, so würde auf diese Weise die Einwirkung zu heftig und der Aether in ölbildendes Gas verwandelt werden. Die Saure muß daher vorher mit Wasser bis zu einem spec. Gewicht von ungefähr 1,78 verdünnt werden. Da man aber diese Verdünnung vortheilhafter durch Alkohol zu bewirken glaubt, so vermischt man 3 Th. Säure mit 2 Th. Spiritus von 0,83, destillirt zuerst einen Theil des dadurch gebildeten Aethers ab, und läßt dann den Alkohol durch den Tubus der Retorte vermittelst einer feinen Röhre einfließen, welche die Verlängerung des längeren Schenkels eines Hebers von Metall ist, dessen kürzerer Schenkel in einer Flasche voll Alkohol steht. An dem längeren Schenkel hat der Heber einen Hahn, durch welchen der Zufluß des Alkohols in die Retorte vermindert und vermehrt werden kann. Die Destillationsproducte werden am besten durch einen Kühlapparat von reinem Zinn geleitet und in einer gläsernen Flasche aufgefangen. Es ist nicht ausgemittelt, wie viel Alkohol auf diese Weise von der Säure in Aether umgewandelt werden kann. Er übersteigt das doppelte Gewicht der Säure. Man bekommt dabei weder schweflichte Säure noch Weinöl; die Flüssigkeit in der Retorte bleibt klar und nimmt eine gelbbraune Farbe an. Es bildet sich keine Weinschwefelsäure, und nach den von Geiger hierüber angestellten

65 \*

# Aether.

Versuchen, bekommt man vom Alkohol sehr nahe so viel Aether, als die theoretische Berechnung voraussetzt.

5. Statt der wasserhaltigen Schwefelsäure, zu dieser Operation nach dem letzteren Verfahren, syrupdicke Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borfluorwasserstoffsäure anzuwenden, ist zwar als Thatsache interessant, läßt sich aber nicht mit Vortheil ausführen, weil dadurch der Alkohol nur unvollkommen in Aether umgewandelt wird, und man als Destillat ein Gemenge von beiden bekommt. Boullay zeigte zuerst, daß Arseniksäure und Phosphorsäure Aether bilden, und Desfosses fand, daß man ihn erhält, wenn man Fluorborgas von Alkohol condensiren läßt und das Gemische destillirt.

Aber welche Methode man auch zur Bereitung des Aethers wählt, so bekommt man doch nicht bei der ersten Destillation reinen Aether, weil mit demselben immer eine gewisse Menge Alkohol mit überdestillirt. Das spec. Gewicht des ersten Destillats ist gewöhnlich 0,78, und es enthält, nach der zuerst angegebenen Methode bereitet, außer dem Alkohol, nicht selten schweflichte Säure und Weinöl, von denen es befreit werden muß. Durch Schütteln mit Wasser wird der Alkohol weggenommen, und wird das Wasser mit etwas Kalkhydrat gemischt, so nimmt es auch die schweflichte Säure auf. Man schüttelt den Aether zuerst mit einem gleichen mit Kalkbydrat gemengten Volum Wassers, und darauf mit einem neuen Volum Wassers, nimmt ihn dann, wenn er sich wieder obenauf angesammelt hat, ab, giefst ihn in eine Retorte auf gröblich zerstofsenes Chlorcalcium und destillirt bei sehr gelinder Wärme + ab. Nach Gay-Lussac's Vorschrift schüttelt man den Aether zuerst mit einem doppelten Volum Wassers, darauf mit wasserfreier Kalkerde, womit man ihn 12 bis 14 Tage lang stehen läfst, und destillirt dann 4 ab. — Die letzten 2 sind zwar Aether, der aber etwas Alkohol enthält und daher für sich aufgefangen wird.

Wird der Aether nach Boullay's Methode bereitet und zu viel Alkohol zugelassen, so bekommt man ersteren sehr alkoholhaltig. Ihn dann mit Wasser zu schütteln, verursacht großen Verlust, weil der Aether in alkoholhaltigem Wasser auflöslicher ist, als in reinem. Man destillirt daher das Gemenge, nimmt die erste Hälfte ab und behandelt diese auf die erwähnte Art mit Kalk und Wasser. Die andere Hälfte aber muß die Aetheroperation mit Schwefelsäure noch einmal durchlaufen.

Der Aether, so wie er nach der nun angegebenen Bereitung und Reinigung erhalten wird, hat folgende Eigenschaften: er ist farblos, dünnflüssig, hat einen eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruch, einen scharfen, brennenden, süßlichen und hintennach kühlenden Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, ist ein Nichtleiter der Elektricität, und hat ein sehr starkes Lichtbrochungsvermögen.

Das specifische Gewicht des Aethers ist bei + 20°, verglichen mit dem des Wassers bei derselben Temperatur, nach de Saussure, 0,7155. Nach Gay-Lussac ist es, mit dem des Wassers bei seiner höchsten Dichtigkeit verglichen, bei  $+35^{\circ},66 = 0,69739$ , bei  $+24^{\circ},77$ = 0,71192, bei  $+ 20^{\circ} = 0,7154$ , und bei  $+ 12^{\circ},5 = 0,7237$ , welche beide letzten, bei Vergleichung des Aethers mit Wasser von derselben Temperatur, für  $+20^\circ = 0,71654$ und für  $+ 12^{\circ},5 = 0,7240$  geben. Nach Dumas und Boullay d. j. ist sein spec. Gewicht bei  $+20^{\circ} = 0,713$ . - Der Aether gehört zu den flüchtigsten Flüssigkeiten; er kocht, nach Gay-Lussac, unter einem Druck von 0m,76 Barometerhöhe, bei + 35°,66, und nach Dumas unter 0m,745 bei + 34°. Der Kochpunkt wird übrigens etwas verschieden angegeben, z. B. von Depretz zu + 35°, von Munke zu 36°, von Dalton zu + 35°,55, Verschiedenheiten, die theils auf der ungleich vollständigen Reinheit des Aethers, auf Veränderlichkeiten beim Barometer, und auf ungleicher Beschaffenheit der Gefälse beruhen, denn auch der Kochpunkt des Aethers wird, wie der des Wassers, durch hineinfallende pulverförmige Körper niedriger. In Folge dieser Flüchtigkeit verdunstet der Aether schnell und kühlt sich durch diese Verdunstung stark ab. Die Tension des Aethers ist der des Wassers sehr ähnlich, wenn man sie bei einer gleichen Anzahl vom Graden von ihrem Kochpunkt aus vergleicht, ein Umstand, der anfangs vermuthen ließ, daß alle flüchtige Flüssigkeiten auf diese Art übereinstimmten. Bei  $+18^{\circ}$  trägt das Aethergas eine Quecksilbersäule von  $0^{m}$ ,38 oder die halbe Höhe des Barometers. Bei  $+35^{\circ}$ ,66 wiegt das Gas des Aethers, nach Gay-Lussac, 2,586. Das Volum des Aethers erleidet durch die Wärme größere Veränderungen, als das des Alkohols. Gay-Lussac hat die Größe dieser Veränderungen untersucht, und darüber das Resultat in folgender Tabelle mitgetheilt, von der im Uebrigen dasselbe gilt, was ich beim Alkohol und den entsprechenden Tabellen daselbst anführte.

	Zusammenziehung in Tausendtheilen vom Volum bei + 35°,66.	Unter- schiede.
00.	00,00	8,15
5	8,15	8,02
10	16,17	7,99
15	24,16	7,67
20	31,83	7,31
25	39,14	7,28
30	46,42	5,64
35	52,06	6,71
40	58,77	6,71
45	65,48	6,35
50	72 01	6,37
55	78'38	-
	۱ و ۱	

Wird der Aether bis zu  $-31^{\circ}$  abgekühlt, so fängt er in weißen, glänzenden Blättern zu krystallisiren an, und bei  $-44^{\circ}$  bildet er eine krystallisirte, weiße, feste Masse. Werden Dämpfe von Aether durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, so setzt sich in der Röhre  $\frac{1}{2}$  Proc. Kohle ab, in der Vorlage condensirt sich  $1\frac{2}{5}$  Proc. eines krystallinischen, blättrigen, braunen und zum Theil theerartigen Oels, wovon sich der krystallinische Theil in Alkohol, der schmierige aber nur in Aether auflöst, das Uebrige ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas im Maximum und Minimum, Kohlenoxydgas und kaum 1 Procent vom Volum des Gases Kohlensäuregas.

Der Aether ist leicht entzündlich, selbst in Entfernung von einem brennenden Körper, und auch durch den elektrischen Funken. Er verbrennt mit einer leuchtenden, rußenden Flamme, und ohne Rückstand. Gasförmiger Aether, mit seinem 10fachen Volum Sauerstoffgas gemengt, verbrennt mit heftiger Explosion. Er verzehrt dabei 6 Volumen Sauerstoffgas und bringt 4 Volumen Kohlensäuregas hervor. Enthält das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft mehr als  $\frac{1}{2}$  ihres Volums Aethergas, . so tritt, beim Hindurchleiten eines elektrischen Funkens, im Sauerstoffgas nur eine unvollständige, und in der Luft gar keine Verbrennung ein.

Durch Zutritt der Luft wird der Aether allmählich verändert und durch ihre Einwirkung, unter Absorption von Sauerstoff, allmählich in Essigsäure und Wasser umgewandelt; diels geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers in Berührung mit der Luft Essigsäure erzeugt. Die Gegenwart dieser Säure ist nicht sogleich zu bemerken, weil sie sich mit unzersetztem Aether zu Essigäther vereinigt. Erst wenn diese Veränderung weiter vorgeschritten ist, fängt der Aether an, saure Reactionen zu zeigen. Wegen dieses Umstandes ist es deshalb schwierig, Aether absolut frei von dieser letzteren Aetherart zu erhalten. Er muls in damit voll gefüllten und gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Gay-Lussac fand, daß reiner Aether, der einige Jahre lang in einer damit angefüllten und von Zeit zu Zeit geöffneten Flasche gestanden hatte, beim Abdampfen, wo dessen Kochpunkt allmählich von + 35°,6 bis + 55°,6 stieg, eine saure Flüssigkeit zurückließ, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar war, deren freie Säure aus Essigsäure bestand, und aus welcher concentrirte Schwefelsäure Tropfen von einem wasserklaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oele von einem sehr scharfen Geschmack abschied. Als zu dem Rückstand nach der Destillation

zuerst ein wenig Salzsäure, und darauf concentrirte Schwefelsäure gemischt, und die Masse abgekühlt wurde, so schieden sich weiße Flocken ab, die bei + 65° wie Wachs schmolzen. Diese Substanz destillirt mit Wasser über und schießt dann in rechtwinkligen Prismen an. Sie hat einen ätherartigen Geruch, ist leicht in Aether auflöslich und bleibt bei seiner Verdunstung zurück.

Aether, der in Berührung mit der Luft gewesen ist, enthält nach Döbereiner, 15 Proc. von seinem Volum Stickgas, aber kein Sauerstoffgas, welches vom Aether chemisch gebunden wird.

Schwefel wird leicht und schon in der Kälte vom Aether aufgelöst. Die Auflösung ist farblos, und schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff. Sie läßt sich mit ein wenig Wasser vermischen, ohne Schwefel fallen zu lassen. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel; sie wird in der Luft sauer und läßt beim Abdampfen den Schwefel in Nadeln angeschossen zurück. Phosphor wird etwas leichter von Aether aufgelöst, welcher bis 23 Proc. seines Gewichts davon aufnimmt. Die Auflösung ist farblos, leuchtet im Dunkeln, wird in der Luft sauer, und läfst beim Vermischen sowohl mit Wasser als auch Alkohol Phosphor fallen, und wird sie bis zur Hälfte abdestillirt und langsam erkalten gelassen, so schießt der Phosphor aus dem Rückstand in Krystallen an. Chlorgas, mit Aethergas gemengt und angezündet, giebt eine schwache Explosion, unter Absatz von Kohle. Wird brennender Aether in Chlorgas gebracht, so fährt er darin zu brennen fort und setzt dabei Kohle in Menge ab. Aether saugt Chlorgas auf und verwandelt sich in Chloräther, wovon weiter unten. Jod wird von Aether mit brauner Farbe aufgelöst; in der Auflösung bildet sich allmählich Jodwasserstoffsäure. Brom wird mit großer Begierde von Aether aufgelöst; derselbe entzieht jenes dem Wasser und färbt sich gelbroth. Kaustisches Kali nimmt das Brom wieder auf. Wird eine Auflösung von Brom in Aether einige Tage lang stehen gelassen, so verliert sie die Farbe und enthält Bromäther und Bromwasserstoffsaure.

Der Aether wird in einer gewissen Menge von Wasser aufgelöst. 9 Theile Wasser lösen einen Theil Aether auf; die Auflösung hat 0,95 spec. Gewicht und kocht bei + 40°, wobei der Aether überdestillirt. Umgekehrt löst auch der Aether Wasser auf, so daß ein mit Wasser geschüttelter Aether Wasser enthält, wovon er durch Destillation mit Chlorcalcium zu befreien ist.

Schwefelsäure, in geringer Menge, vereinigt sich nicht mit dem Aether, aber zu gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich. Nach Boullay schwärzt sich das Gemische, kocht bei + 55°, und giebt bei der Destillation Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure und Wasser, und läßt einen, zuerst harzigen, hernach kohligen Rückstand. Aether und Salpetersäure zersetzen sich in der Wärme, unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Stickstoffoxydgas wird von Aether verschluckt. 1 Vol. Aether nimmt 5 Vol. Cyangas auf. Er löst Cyanwasserstoffsäure ohne Veränderung auf, und die Säure erhält sich in dieser Auflösung unzersetzt. Wird Aether mit Salzsäuregas gesättigt und destillirt, so bekommt man Chlorwasserstoffather.

Die Alkalien haben auf den Aether wenig Einfluß, wenn sie aber gleichzeitig mit der Luft, zumal bei etwas erhöhter Temperatur, darauf wirken, so veranlassen sie eine schleunige Bildung von Essigsäure, womit sich das Alkali verbindet. Mit trocknem Hydrat von Kali oder Kalk in einem verschlossenen Gefäß behandelt, nimmt der Aether einen unangenehmen Geruch an, und es löst sich etwas Alkali auf. Ammoniakgas wird von Aether in Menge aufgenommen.

Leicht oxydirbare Metalle, wie Blei, Zink, Eisen, Zinn, oxydiren sich beim langen Aufbewahren in Aether allmählich, und es bilden sich essigsaure Salze. Gold, Silber, Kupfer und Wismuth bewirken keine Veränderung. Kalium und Natrium oxydiren sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Aether löst verschiedene Salze au, wie z. B. von Uran,

#### Aether.

Risen, Gold u. a., was schon bei den Salzen angeführt wurde.

Von organischen Producten löst der Aether vorzüglich fette und flüchtige Oele, verschiedene, aber nicht alle Harze, so wie auch gewisse andere Pflanzenstoffe, wie z. B. einige Salzbasen, Cautschuck, auf, und bei diesen einzelnen Stoffen habe ich schon ihr Verhalten zum Aether angegeben.

Mit Alkohol läßt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Diese Gemische haben den Geruch und Geschmack des Aethers, und die Gegenwart des Alkohols läßt sich nur durch das größere spec. Gewicht und den höheren Kochpunkt entdecken. Ein Gemische von 2 Th. Alkohol von 0,83 und 1 Th. Aether von 0,72 wird in der Heilkunde unter dem Namen von Hoffmann's Tropfen angewendet. Dalton hat folgende spec. Gewichte für Gemische von Aether, von 0,72 spec. Gewicht, mit Alkohol von 0,83, bei + 20° Temperatur, angegeben:

Aether in Procent em Gewicht nach.	Spec. Gewicht bei + 20°.
90	0,732
80	. 0,744
70	0,750
60	0,768
<b>5</b> 0	0,780
40	0,792
30	0,804
20	0,816
10	0,828

Ein spec. Gewicht von 0,800 entspricht also 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether, wie es die schwedische Pharmacopöe vorschreibt \*).

Die Zusammensetzung des Aethers ist von de Saussure untersucht worden, aber ohne daß die gefundenen Resultate so nahe mit einem einfachen Verhältnisse über-

#### 1028

d

<sup>\*)</sup> Man erhielt diese Auflösung von Aether in Alkohol ehemals durch Destillation von 2 Th. Alkohol mit t Th. Schwefelsäure, aber dabei immer mit einem sehr unsicheren Aethergebalt.

1029

einstimmten, wie es belm Alkohol der Fall war. Inzwischen hat Gay-Lussac gezeigt, daß auf der einen Seite das Gewicht des Aethergases einem solchen Verhältnifs entspricht, daß sich darin zwei Volumen ölbildendes Gas mit einem Volum Wassergas zu einem einzigen Volum condensirt haben, und dals auf der anderen Seite die von de Saussure gefundenen Zahlen sich von diesem Verhältniß nicht mehr entfernen, als es sich bei einem so zusammengesetzten analytischen Verfahren (Zersetzung des Aethergases durch Hindurchleiten durch eine glühende Porzellanröhre) wohl erwarten liefs. Wir haben gesehen, daß ein Volum ölbildendes Gas 0,9804 wiegt, was also für zwei 1,9608 ausmacht; legt man ein Volum Wassergas, = 0,6201, hinzu, so bekommt man für das spec. Gewicht des zu einem Volum condensirten Aethergases 2,5809. Gay-Lussac fand dasselbe zu 2,586, und die Richtigkeit von Gay-Lussac's Ansicht ist außerdem durch eine Analyse von Dumas und Boullay aufser allen Zweifel gesetzt worden. Wird darnach die Zusammensetzung des Aethers berechnet, so besteht er aus OC+H10, was man durch ein Atom Wasser und 4 Atome ölbildendes Gas, = H + 4 CH, repräsentiren kann, d. h. der Aether enthält auf dieselbe Quantität Wasser noch einmal so viel ölbildendes Gas, wie der Alkohol \*), und sein Atom wiegt 468,15. In 100 Theilen besteht dann der Aether aus:

	Berechnet.		D. u. B. Versuch.
Sauerstoff	21,36	1 At.	21,24
Wasserstoff	13,33	4 —	13,85
Kohlenstoff	65,31	10	65,05.

Geht man hiervon aus, so wird die Theorie der Aetherbildung sehr leicht und einfach. Schon Fourcroy und Vauquelin erklärten, daß sie auf der starken Ver-

<sup>\*)</sup> Hierbei ist jedoch zu erinnern, daß der Aether, eben so wenig wie der Alkohol, als aus Wasser und ölbildendem Gas zusammeugesetzt betrachtet werden kann. Da aber diese Art, die Zusammensetzung sich vorzustellen, für das Gedächtniße so leicht zu behalten ist, so habe ich sie sowohl hier als in dem Folgenden angewendet.

wandtschaft der Säure zum Wasser beruhe, wodurch diese auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs vom Alkohol Wasser bilde, und so der kohlenstoffhaltigere Aether übrig bleibe. Aber die hierbei sich zugleich bildenden anderen Producte verwickelten hernach diese Materie in ein solches Labyrinth, daß es nicht so leicht schien, darin auf den richtigen Weg zu kommen. Bei näherer Untersuchung der Erscheinungen hat es sich indessen gezeigt, daß die Bildung der Weinschwefelsäure ein von der Aetherbildung ganz unabhängiger Vorgang ist, und dals die, nach der Destillation des Aethers in der Retorte zurückbleibenden Producte Ueberreste theils von zerstörter Weinschwefelsäure, und theils von Aether sind, der durch die Säure eher zerstört wurde, als er abdunsten konnte. Man fand, daß bei vorsichtiger Bereitung des Aethers, durch Hinzulassen des Alkohols in die erhitzte und bis zu einem gewissen Grade verdünnte Säure, sich nur Aether und wasserhaltige Säure in einem solchen Verhältnisse bildeten, dass von 57,6 Th. Alkohol von 0,83, = 46,8 Th. wasserfreiem Alkohol, 331 Th. Aether erhalten wurden. Nach der Berechnung bilden 2 Atome Alkohol 1 Atom Aether, und 46,8 Th. wasserfreien Alkohols können 372 Th. Aether hervorbringen. Da es bekannt ist, dass mit dem Aether etwas Alkohol übergeht, so möchte es wohl kaum möglich sein, das Resultat des Experiments dem der Berechnung näher zu bringen.

Aus allem diesem geht demnach hervor, daß die Aetherbildung darin besteht, daß die Schwefelsäure dem Alkobol die Hälfte von dem Wasser entzieht, welches aus seinen Bestandtheilen bei einer Temperatur gebildet werden kann, bei welcher der aus dem Uebrigen nun gebildete Aether von dem Gemische abdestilliren kann. Ist die Säure zu concentrirt, so nimmt sie bekanntlich alles Wasser weg, und es entwickelt sich ölbildendes Gas. Bis zu welchem Grad der Verdünnung die Schwefelsäure das Vermögen behält, aus dem Alkohol Wasser wegzunehmen und ihn in Aether umzuwandeln, ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt worden; aber selbst die mit 3 Atomen Wasser verbundene Schwefelsäure behält noch bis zu einem gewissen Grade dieses Vermögen bei.

Weinöl. Wiewohl der Prozefs, wodurch der Aether gebildet wird, so einfach ist, so sind doch die chemischen Erscheinungen, welche bei der Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol vor sich gehen, sehr mannigfach und verwickelt; sie stehen aber unter sich in keinem nothwendigen Zusammenhang, sondern sind bloß gleichzeitig. Wird die Destillation, nachdem der Aether überzugehen aufgehört hat, noch weiter fortgesetzt, so wird die Weinschwefelsäure zersetzt; es entwickelt sich Schweflichtsäuregas in Menge, und die Bestandtheile des Alkohols, die vorher einen integrirenden Theil dieser Saure ausmachten, destilliren als ein farbloses oder gelbliches Oel über, welches man Weinöl, Oleum vini, genannt hat. Wird die Destillation noch länger fortgesetzt, so fängt die Masse an zu schäumen, sie steigt leicht über, und unter den Destillationsproducten folgt nun auch ölbildendes Gas. Das Weinöl erhält man am besten, wenn man einen damit verunreinigten Aether mit Kalkmilch vermischt und destillirt, wobei das Weinöl auf der Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Dasselbe wird abgenommen und mit Spiritus gewaschen, dessen letzte Antheile davon abgedunstet werden können. Es hat nun die Consistenz von Mandelöl, einen süßlichen, hintennach wärmenden Geschmack, und einen schwachen, nicht angenehmen Geruch, der auf Allem, womit es in Berührung kommt, haftet. Sein spec. Gewicht ist, nach Dumas und Boullay, 0,9174 bei + 10°; es ist sowohl in Wasser als Alkohol unlöslich, die jedoch seinen Geruch annehmen, aber in Aether und ätherhaltigem Alkohol löst es sich auf, nach deren Verdunstung es zurückbleibt. In der Kälte wird es unklar und setzt zuweilen krystallinische Theile ab. In der Luft verwandelt es sich nach und nach in ein weiches, terpenthinartiges, in Alkohol lösliches Harz. Es ist brennbar und verbrennt mit einer rußenden Flamme und Zurücklassung von Kohle. Von concentrirter Salpetersäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, und daraus durch Wasser gefällt; in größerer Masse entzündet es sich damit leicht, schäumt und bläht sich auf und giebt einen harzartigen Stoff, der wie künstlicher Moschus riecht: auch von Chlor wird es in ein Harz umgewandelt, und die saure Flüssigkeit, die sowohl durch Behandlung mit Chlor, als auch nach dem Kochen mit Königswasser erhalten wird, enthält keine Schwefelsäure. Mit kaustischen Alkalien, selbst mit Ammoniak, giebt es eigene Verbindungen. Schwache alkalische Auflösungen benehmen ihm seine gelbliche Farbe und machen es farblos.

Neuerlich hat Hennel angegeben, daß das Weinöl eine Verbindung von Schwefelsäure mit ölbildendem Gas sei und 38 Th. Schwefelsäure und 62 Th. Kohlenwasserstoff im Maximum enthalte, und er nimmt an, daß das Weinöl Weinschwefelsäure sei, die das eine Atom Schwefelsäure verloren habe (vergl. Hennel's Angaben über die Weinschwefelsäure pag. 987.). Er behauptet, sowohl durch Digestion mit Wasser, als auch mit kaustischem Kali, das Weinöl in Weinschwefelsäure verwandelt zu haben, nämlich durch Abscheidung einer Portion Kohlenwasserstoff in Gestalt eines klaren, bernsteingelben Oels, von 0,9 spec. Gewicht, von angenehmem, aromatischem Geruch, das sich beim Kochpunkt des Wassers mit den Wasserdämpfen verflüchtigte, und in Alkohol und vorzüglich in Aether auflöslich wäre.

Dumas und Boullay dagegen fanden in dem von ihnen untersuchten Weinöl keine Schwefelsäure. Sie haben gezeigt, daß es aus 89 Th. Kohlenstoff und 11 Th. Wasserstoff besteht, was genau 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff, oder C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>, entspricht. Das Weinöl ist ein Bestandtheil der Weinschwefelsäure, durch deren Zersetzung es frei wird und überdestillirt, während sich Schweflichtsäuregas entwickelt, und seine Entstehung bei der Aetherbildung hängt nicht mit der des Aethers, sondern bloß mit der Bildung der Weinschwefelsäure zusammen.

Die Substanz, welche in der Kälte das mit Kali behandelte Weinöl trübt, erhielt Hennel in prismatischen Krystallen, die etwas über + 100° schmelzen, und nach seiner Analyse aus Kohlenstoff und Wasserstoff, fast in demselben Verhältnifs, wie im ölbildenden Gas, bestehen \*).

Sauerstoffäther. Scheele gab an, daß man bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, bei gelinder Wärme, ein Gemenge von Alkohol und Aether erhalte, welches zugleich nach Salpeteräther rieche. Nach Döbereiner bildet sich in diesem Falle eine eigenthümliche Aetherart, die er Seuer. stoffäther nennt, und deren Bereitung er folgendermaßen angiebt: man vermischt in einer geräumigen Retorte 46 Th. wasserfreien Alkohol mit 123 Th. Schwefelsäure und 133 Th. gepulvertem Braunstein. In den Hals der Retorte wird eine lange Glasröhre angebracht, die mit Eis oder Wasser abgekühlt wird und die Destillationsproducte in eine ebenfalls abgekühlte Vorlage führt. Die Retorte wird durch eine Spirituslampe sehr gelinde erwärmt, bis die Masse in Bewegung geräth, worauf man die Lampe wegnimmt; denn die Masse erhitzt sich nun selbst und geräth einige Minuten lang in heftiges Kochen, während die Destillationsproducte in Menge durch die Röhre strömen, die deshalb stark abgekühlt werden muß. Nach wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Vorlage enthält zwei Flüssigkeiten, von denen die eine

<u>ا ۱</u>

<sup>\*)</sup> Nach einer neueren Angabe von Serullas endlich, nimmt das Weinöl darch Reinigung und Trocknen eine schön grüne Farbe an, besteht, wie es Hennel fand, aus Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff, und trennt sich, unter gewissen Umständen, in eine sanre Verbindung und ein leichtes, krystallisirbares Oel, welches keine Schwefelsäure enthält. Auch die saure Verbindung soll sich gänzlich in Schwefelsäure und leichtes Oel scheiden lassen. - Aus diesen verschiedenen Angaben scheint hervorzugehen, dass unter der Benennung Weinöl mehrere verschiedene Stoffe begriffen worden sind, die unter einander in naher Beziehung stehen, theils specifisch schwerer, theils leichter als Was. ser, und theils chemische Verbindungen mit Schwefelsäure sind, " theils blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die Ursache der verschiedenen Natur dieser Weinöle hängt zum Theil offenbar davon ab, ob sie vor der Untersuchung über Alkali rectificirt waren, oder nicht. Die Aufklärung dieses Gegenstandes muß also einer neuen Untersuchung überlassen bleiben. W.

größtentheils Alkohol ist, aus welchem aber Wasser auch etwas Sauerstoffäther abscheidet. Die schwerste ist der Sauerstoffäther, der abgeschieden und noch einmal destillirt wird, wobei er ein durch Schwefelsäure stark verunreinigtes Weinöl zurückläßt, das zuletzt schwarz wird. Der rectificirte Sauerstoffäther ist farblos und riecht wie ein Gemenge von Aether, Salpeteräther und Essigäther. ---Nach Gay-Lussac soll er ein Gemenge von gewöhnlichem Aether mit Weinöl und vielleicht Essigäther sein, Döbereiner suchte dagegen zu zeigen, daß sich diese Aetherart von einem solchen Gemenge darin unterscheide, dals sie, mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt, und entweder bis zum Kochen erhitzt, oder dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich in jeinen gelben oder rothbraunen, harzartigen Stoff verwandelt, der sich aus der Flüssigkeit beim Zusatz von Wasser abscheidet, in Alkohol und Aether auflöslich, aber in Alkalien und Säuren unlöslich ist. Ein solcher harzartiger Stoff würde, nach Döbereiner, nicht mit Weinöl erhalten werden; aber nach Duflos wird er nicht allein mit diesem, sondern auch mit gewöhnlichem, unrectificirtem Aether, mit Chloräther und mit Chlorwasserstoffäther erhalten. Es sind übrigens keine Untersuchungen über die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers bekannt; wenn es wirklich eine eigenthümliche Aetherart ist, so könnte er vielleicht aus 1 At. Sauerstoff und 4 At. ölbildendem Gas, = OC+H<sup>\*</sup>, zusammengesetzt sein, d. h. es würde ein Atom Sauerstoff das Atom Wasser im gewöhnlichen Aether ersetzen, gleich wie das Chlor, wie wir nachher sehen werden, das Wasser im Aether ersetzt. Aber bevor nicht ausführlichere und genauere Versuche darüber angestellt worden sind, kann seine Existenz nicht mit Sicherheit angenommen werden.

•

2. Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten.

Salpetrichte Säure, Essigsäure, Ameisensäure, Benzoësäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure säure können eigenthümliche Aetherarten bilden. Von diesen Säuren bewirkt Salpetersäure die Aetherbildung ohne weitere Beihülfe; mit Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure geschieht diels nur sehr schwierig, dagegen aber leicht, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird, und bei den übrigen Säuren geschieht es nur unter Mitwirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure. Man kann hieraus schliessen, daß, so wie die Schwefelsäure den Aether bildet. dieser in dem Augenblicke seiner Bildung sich mit der zugesetzten Pflanzensäure verbindet, und daß diese Aetherarten Verbindungen von Aether mit Säuren sind. Nach den Versuchen von Thénard werden sie durch längere Einwirkung von kaustischem Kali zersetzt, indem sich das Kali mit der Säure vereinigt und in der Flüssigkeit Alkohol frei wird, woraus zu folgen schien, daß diese Aetherarten aus einem Atom Aether und einem Atom wasserhaltiger Säure beständen, deren Wasser, bei ihrer Abscheidung durch eine Basis, in Verbindung mit dem Aether bliebe und Alkohol bildete. Thénard indessen betrachtete sie als Verbindungen von Alkohol mit wasserfreier Säure, welche verschiedene Ansichten auf das Zusammensetzungs - Verhältniß ohne Einfluß gewesen wären, obgleich man im letzteren Falle nicht eingesehen hätte, warum diese Verbindungen von Alkohol mit Säure, Eigenschaften vom Aether haben sollten, oder auf welche Weise die Schwefelsäure ihre Bildung begünstigte. Auch fand Planiava, daß ein essigsaures Salz, mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt, gerade die Quantität von reinem Essigäther gab, wie aus der Annahme folgen mülste, dals ein Atom wasserfreier Essigsäure mit 2 Atomen Alkohol Essigäther bilde, oder mit anderen Worten, daß ein Atom wasserhaltiger Säure mit einem Atom Aether Essigäther gebe; und dals, nach der Zersetzung des Aethers mit Natron, die dieser Ansicht entsprechende Menge von essigsaurem Natron erhalten wurde. Ein ähnlicher Versuch mit gleichem Resultat ist auch von Döbereiner mit dem Ameisenäther angestellt worden.

Aber durch neuere Versuche von Dumas und Boul-111. 66

#### Salpeteräther.

einen temperirten Ort gestellt, dessen Wärme nicht + 15° übersteigt, und so, daß sie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem einmal die Flüssigkeit eingefüllt ist. Die Oeffnung der Flasche wird durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine gebogene feine Glasröhre geht, welche auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flasche reicht. Säure und Alkohol begegnen sich allmählich im Wasser, welches sich Anfangs gelinde trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Es stellt sich eine schwache Gasentwickelung ein, die von einem eigenen, klingenden Laut begleitet ist. Anfangs entwickelt sich Kohlensäuregas, darauf kommt Stickstoffoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne aber ganz aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so daß die Wasserschicht immer tiefer herunter kommt, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welchen die eine obere gelb ist und aus Salpeteräther besteht, und die untere farblos und sauer ist. Zu Ende der Aetherbildung entwickelt sich, außer den schon genannten Gasen, auch eine kleine Menge Stickstoffoxydulgas. Die Menge dieser Gase ist nicht groß, sie entweichen aber mit Aether gesättigt, weshalb sie durch den Alkohol geleitet werden, der den Aether aufnimmt und nachher zu einer neuen Aetherbereitung angewendet werden kann. Nach 48, höchstens 60 Stunden, ist der Aether fertig; man öffnet die Flasche und hebt den Aether von der sauren Flüssigkeit ab. Bei dieser Operation erleiden der Alkohol und die Säure nur wenig andere Veränderung, als zur Aetherbildung erforderlich ist, während dagegen bei der Destillation durch Wärme, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluß ausübt, wodurch die Ausbeute an Aether viel geringer ausfällt.

Nach Black soll man die Operation in einer starken, wohl zu verkorkenden Flasche vornehmen, in deren Kork, nach beendigter Operation, ein feines Loch, zum Entweichen der Gase, gebohrt werden sollte; hierdurch wird aber nichts gewonnen, denn der Aether verdunstet nun auf einmal mit den ausströmenden Gasen, und ist außerdem nachher eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit.

Der Salpeteräther ist gewöhnlich sauer und etwas alkoholhaltig, und muß daher rectificirt werden. Dieß geschieht am besten durch Schütteln mit einem gleichen Volum Wassers, wozu man etwas mehr kaustisches Kali, als zur Sättigung der freien Säure nöthig ist, gesetzt hat. Man nimmt dann den Aether ab und destillirt ihn über eine kleine Menge eines Gemenges von Chlorcalcium mit gebrannter Talkerde.

Der gereinigte Salpeteräther hat eine blaßgelbe Farbe, riecht ätherartig und zugleich nach reifen Reinette-Aepfeln, schmeckt süßlich, brennend und etwas nach Aepfeln. Sein specifisches Gewicht ist, nach Dum as und Boullay, bei  $+4^{\circ} = 0,886$ . Bei  $0^{\circ},76$  Barometerhöhe kocht er, nach Thénard, bei  $+21^{\circ}$ . Er ist leicht entzündlich und brennt mit klarer, weißer Flamme. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, giebt er, außer den Producten von gewöhnlichem Aether, auch Stickstoffoxydgas und Stickgas, nebst Cyanammonium.

Der Salpeteräther zersetzt sich allmählich von selbst, wobei er Stickstoffoxydgas entwickelt und sauer wird; diels geht sehr schnell vor sich, wenn er über Wasser, und vorzüglich wenn er mit einer alkalischen Flüssigkeit stehen gelassen wird. In letzterem Falle findet man ihn oft schon nach weniger als einer Woche zerstört. Hierbei nimmt die Flüssigkeit oder die Base Aepfelsäure und salpetrichte Säure auf. Am besten läßt er sich in einer damit angefüllten Flasche aufbewahren, wenn er von allem Wasser befreit ist. Man giebt an, daß dieser Aether sich lange aufbewahren lasse, wenn man ihn mit Mangansuperoxyd vermischt, damit einige Wochen lang in Berührung läßt, und dann über reine Magnesia destillirt. Dieß gründet sich auf die Vermuthung, daß das Stickstoffoxyd, indem es sich auf Kosten der Luft oxydire, die Ursache der freien Säure im Aether sei, das man nun durch Braunstein in Säure verwandeln will, die nachher durch die Talkerde weggenommen wird. Wenn sich aber auch

#### Salpeteräther.

die Angabe, daß auf diese Weise das Sauerwerden des Aethers verhindert werde, bestätigen sollte, so ist es doch nicht bloß salpetrichte Säure, welche die freie Säure im Aether ausmacht, sondern es ist hauptsächlich Aepfelsäure, bei deren Bildung sich Stickstoffoxydgas entwickelt, das sich nachher durch die Luft höher oxydirt. Der Salpeteräther hat eine so große Neigung, Aepfelsäure zu bilden, daß wenn man ihn in kleinen Antheilen mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, die Auflösung von freiwerdendem Stickstoffoxydgas schwarz wird; und läßt man diese Auflösung, nachdem ihr durch Schütteln eine gewisse Portion Aether beigemischt worden ist, 12 Stunden lang stehen, so findet man auf dem Boden einen starken Absatz von basisch äpfelsaurem Eisenoxyd. Läßt man den Aether mit Kalkmilch in einem Gefäß mit Gasentwickelungsröhre zusammenstehen, so verschwindet der Aether allmählich, es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, das ungelöste Kalkhydrat färbt sich gelb, und die Flüssigkeit enthält nun äpfelsauren und salpetersauren Kalk, ohne Spur von essigsaurem Kalk.

Der Salpeteräther löst sich in geringer Menge  $\begin{pmatrix} I \\ T \end{pmatrix}$ in Wasser, welche Auflösung in wenigen Tagen sauer wird, Salpetersäure und Aepfelsäure enthält, aber eine gelbe Farbe behält, wenn auch aller Aether zerstört ist. Der Salpeteräther löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge auf, und verhält sich im Uebrigen wie Aether im Allgemeinen.

Mit Alkohol läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein solches Gemische wird in der Medicin, unter dem Namen Spiritus nitrico-aethereus, oder sonst Spiritus nitri dulcis, angewendet. Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe wird er so bereitet, daß man 4 Th. Alkohol von 0,833 in einer geräumigen Retorte mit 1 Th. rauchender Salpetersäure vermischt, und davon im Wasserbade 3 Th. abdestillirt. Das Destillat wird, zur Entfernung der freien Säure, über gebrannte Magnesia oder besser über neutrales, weinsaures Kali (welches durch die freie Säure in Weinstein verwandelt wird) destillirt, und das Destillat in damit angefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Sein spec. Gew. ist 0,850. Beim Aufbewahren zersetzt es sich weniger, als der reine Aether.

Die Zusammensetzung des Salpeteräthers ist von Thénard awei verschiedene Male und mit etwas abweichenden Resultaten untersucht worden. Aber die genauesten analytischen Versuche darüber haben Dumas und Boullay angestellt. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielten sie Kohlensäure- und Stickgas in dem Verhältnifs = 4:1. Die Resultate ihrer Analyse waren im Ganzen:

	Gelunden.	Berechnet.	Atome.		
Sauerstoff	41,46	42,32	2	oder	4
Wasserstoff	6,85	6,60	5		10
Kohlenstoff	32,69	32,35	2	—	4
Stickstoff	19,00	18,73	1		2

Wenn man diese Anzahl von Atomen verdoppelt, so entsprechen sie einem Atom salpetrichter Säure und einem Atom Aether,  $= NO^3 + OC^4 H^{\circ}$ ; ein Atom Salpeteräther wiegt 945,12, und enthält 50,47 salpetrichte Säure und 49,53 Aether.

Diese Zusammensetzung wird noch ferner durch das specifische Gewicht dieses Aethergases bestätigt, welches bei  $0^{m}$ ,76 = 2,627 war, was mit einem Volum Aether und einem Volum salpetrichter Säure, zu 2 Vol. Salpeteräther und ohne Condensation vereinigt, übereinkommt.

Die Theorie der Salpeteräther-Bildung bei den gewöhnlichen Operationen ist also, daß ein Theil des Alkohols zur Reduction der Salpetersäure zu salpetrichter Säure verwendet wird, wobei sich Kohlensäuregas entwickelt. Diese Einwirkung erstreckt sich gleichwohl nachher noch weiter, auch wenn keine Wärme angewendet wird, so daß eine Portion Säure zu Sticktoffoxydgas und zuletzt zu Stickstoffoxydulgas reducirt wird. Die außer dem Aether sich bildenden Producte sind Essigsäure, Aepfelsäure und eine Spur von Oxalsäure, die in der sauren Flüssigkeit enthalten sind, auf der sich der Aether abgesetzt hat oder wovon er abdestillirt ist. Wird diese in der Kälte erhaltene Flüssigkeit nach Abscheidung des Aethers erhitzt, so giebt sie noch mehr Kohlensäure und Stickstoffoxydgas, indem nähmlich ein Rückstand von Alkohol darin zersetzt wird, wobei sich die Menge der Essigsäure und Aepfelsäure, nicht merklich aber die der Oxalsäure, vermehrt. Man hat vermuthet, der Salpeteräther sei immer durch Essigäther verunreinigt, weil bei der Aetherbildung immer zugleich Essigsäure erzeugt wird; diels ist jedoch wenigstens nicht mit dem, nach der Methode von Black erhaltenen, Salpeteräther der Fall, denn wenn man ihn durch Behandlung mit Wasser und Kalkhydrat zersetzt, so bekommt man, wie ich schon anführte, keine Spur von essigsaurem Kalk.

Essigäther, im J. 1759 von Lauragais entdeckt. Er findet sich zuweilen im Wein fertiggebildet, bei dessen Destillation er zuerst übergeht, und characterisirt die Art von daraus gewonnenem Branntwein, welche man Cognac nennt (s. p. 968.). Man ist darüber streitig gewesen, ob die Essigsaure für sich den Alkohol in Aether umwandeln Scheele und mit ihm mehrere Andere, haben kõnne. es bestritten; aber eine spätere Erfahrung scheint zu zeigen, daß wenn man ein Gemische von recht concentrirter Essigsäure und wasserfreiem Alkohol zu wiederholten Malen destillirt, sie sich zu Essigäther vereinigen. Setzt man aber statt dessen eine kleine Menge Schwefelsäure zu, so geht die Aetherbildung leicht vor sich. Die Schwefelsäure bildet Aether, mit dem sich die Essigsäure im Augenblicke seiner Bildung vereinigt.

Es giebt mehrere Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers. Thénard giebt beide folgende an: a) 100 Th. Alkohol von 0,83, 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. Schwefelsäure von 1,85 werden mit einander vermischt, und davon 125 Th. abdestillirt.

b) 3 Th. essignaures Kali, 3 Th. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure werden bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wird mit  $\frac{1}{2}$  Schwefelsäure vermischt und noch einmal destillirt; oder auch, man vermischt 2 Th. verwitterten Bleizucker mit 1 Th. Alkohol und etwas mehr als 1 Th. Schwefelsäure.

Buchols schreibt 16 Th. Bleizucker, 9 Th. Alkohol und 6 Th. concentrirte Schwefelsäure vor.

Der überdestillirte Aether ist immer alkoholhaltig, und bisweilen so, daß wenn man den Aether durch Wasser abscheiden will, sich Alles zusammen darin auflöst. Es hält sehr schwer, den Alkohol vollständig abzuscheiden. Man bewirkt es auf die Art, daß man in das Destillat trocknes kaustisches Kali, oder geschmolzenes und grob zerstofsenes Chlorcalcium bringt, mit denen sich der Alkohol zu einer Auflösung vereinigt, die sich vom Aether acheidet, welcher oben auf schwimmt. Ist das Destillat sehr sauer, so ist es am besten, die Säure erst durch Kali wegzunehmen, dann den Aether auf Chlorcalcium zu giefsen, ihn damit einige Tage lang stehen lassen, und ihn nachher davon abzudestilliren. Um indessen den Alkohol völlig zu entfernen, ist es gewöhnlich nöthig, den Aether zuvor noch viele Male mit Wasser zu waschen, wodurch freilich viel verloren geht.

Der Essigäther ist farblos, hat einen angenehmen Aethergeruch und einen angenehmen, brennenden Geschmack. ---Sein spec. Gewicht ist, nach Gehlen, bei + 18° = 0,882, und nach Thénard, bei + 7° = 0,866. Nach Dumas und Boullay kocht er, bei 0<sup>m</sup>,76 Druck bei + 74°, und das spec. Gewicht seines Gases ist, wenn er ganz alkoholfrei ist, 3,06, während dagegen das Gas des nicht mit Sorgfalt von Alkohol befreiten Aethers nur gegen 2,5 spec. Gewicht hat. Er läßt sich leicht entzünden und verbrennt mit saurem Geruch und Hinterlassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Er läßt sich ohne Veränderung aufbewahren. Bei + 17° wird 1 Th. Essigather von 7<sup>±</sup>/<sub>1</sub> Th. Wassers aufgelöst. Mit Alkohol läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen, und in schwachem Weingeist ist er viel auflöslicher als im Wasser. Wird eine solche Auflösung mit Kali- oder Kalkhydrat versetzt und destillirt, so zersetzt sich der Aether, die Base verbindet sich mit der Essigsäure, und in die Vorlage geht Alkohol über. Zu Schwefel, Phosphor, Säuren, verschiedenen Salzen, Oelen und Harzen verhält er sich übrigens wie Aether im Allgemeinen.

## Oxaläther.

.1046

Nach Dum as und Boullay besteht dieser Aether aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Sauerstoff	19,10	4	20,10
Wasserstoff	7,87	22	6,90
Kohlenstoff	73,32	19	73,00

Dieß giebt 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom Aether, oder O'S C<sup>15</sup> H<sup>12</sup> + OC'H<sup>10</sup>. Sein Atom wiegt 1989,57, und er besteht aus 76,48 Benzoësäure und 23,52 Aether. Das Gas des Benzoësähers hat, bei 0<sup>m</sup>,76, 5,409 spec. Gewicht, was auch hier die Vereinigung der Elemente mit einer solchen Condensation voraussetzt, daß alle 45 einfachen Volumen sich zu 4 Volumen Aether verbunden haben, wobei die Rechnung 5,45 giebt.

Oxaläther, ist von Thénard entdeckt, war aber schon von Bergman, bei der Destillation einer Auflösung von Oxalsäure in Alkohol, beobachtet worden. Thénard bereitet ihn auf folgende Art: 18 Th. Alkohol, 15 Th. Oxalsäure und 5 Th. concentrirte Schwefelsäure werden mit einander vermischt und destillirt, bis daß ein wenig Aether in die Vorlage übergegangen ist; man läßt dann die Flüssigkeit in der Retorte erkalten und vermischt sie mit Wasser, so lange als noch etwas gefällt wird. Der abgeschiedene Oxaläther wird zuerst mit schwacher Kalilauge, und darauf mit kaltem Wasser gewaschen.

Dumas und Boullay destilliren 1 Th. Alkohol mit 1 Th. Kleesalz und 2 Th. Schwefelsäure. Zuerst geht Alkohol über, darauf gewöhnlicher Aether, und dann kommt eine ölartige Flüssigkeit, die in der Vorlage zu Boden sinkt; man kann die Destillation fortsetzen, bis aller Alkohol übergegangen ist; das zuletzt Uebergehende enthält den meisten Oxaläther. Man gießt den Alkohol ab, gießt ihn in die Retorte zurück und destillirt von Neuem, wodurch noch mehr Aether erhalten wird, und man kann selbst noch einmal frischen Alkohol zusetzen und bei der dritten Destillation noch Oxaläther bekommen. Man schüttelt die erhaltenen Portionen von Oxaläther, der freie Säure und Alkohol enthält, schnell mit Wasser, das man sogleich wieder abgießt, und kocht den Aether mit feingeriebener Bleiglätte in einem kurzhalsigen Glaskolben, bis daß ein eingesenktes Thermometer bis zu + 183° bis 184°, dem Kochpunkt des Oxaläthers, steigt. Wasser und Alkohol sind dann verflüchtigt und alle freie Oxalsäure vom Bleioxyd aufgenommen; der Aether wird abgegossen und destillirt \*).

Nach Bauhof digerirt man 1 Th. Oxalsäure mit 8 Th. wasserfreiem Alkohol, destillirt dann und gießt das Destillat so oft wieder auf die Säure zurück, bis daß diese nach dem Abdestilliren des Alkohols bis zu einem gewissen Grade nicht mehr krystallisirt, wozu 6 und noch mehrere Umdestillirungen nöthig sind. In der Retorte bleibt dann eine ölartige Flüssigkeit, die nach gewechselter Vorlage überdestillirt und durch Schütteln mit etwas Kalk von freier Säure befreit wird. Diese letztere Methode ist mehr als ein Beweis zu betrachten, daß die Oxalsäure ohne Mitwirkung von Schwefelsäure Aether bilden kann, als daß sie eine gute Bereitungsart wäre.

Der reine Oxaläther ist farblos, von ölartiger Consistenz, kocht zwischen  $+183^{\circ}$  und  $184^{\circ}$  bei  $0^{m}$ ,76 Druck, riecht aromatisch, aber zugleich knoblauch- oder phosphorartig; sein spec. Gewicht ist bei  $+7^{\circ},5 = 1,0929$ , so daß er also in Wasser untersinkt, wovon er in geringer Menge aufgelöst wird. In Alkohol ist er in allen Verhältnissen auflöslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. Mit Wasser darf er nicht lange in Berührung gelassen werden, weil er sich damit zersetzt und krystallisirte Oxalsäure absetzt. Eben so zersetzend wirken die Alkalien und Kalkwasser, unter Bildung von Alkohol.

Nach Dum as und Boullay besteht der Oxaläther aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Sauerstoff	43,77	2 oder 4	43,43
Wasserstoff	6,62	5 _ 10	6,77
Kohlenstoff	49,61	3 - 6	49,80
Wenn man	die niedrigste	Anzahl von	Atomen ver-

<sup>\*)</sup> Der so gereinigte Oxaläther soll, nach Serullas, dessen ungeachtet noch schwefelsäurehaltiges Weinöl enthalten. W.<sup>1</sup>

## Oxaläther.

doppelt, so besteht derselbe aus einem Atom Oxalsäure und einem Atom Aether  $= C^2 O^3 + OC^4 H^{\circ} o$ . Sein Atom wiegt 921,02, und in 100 Th. besteht er aus 49,17 Th. Oxalsäure und 50,83 Th. Aether. Das spec. Gewicht seines Gases ist 5,087, was zeigt, daß 10 Volumen seiner cinfachen Bestandtheile sich zu einem vereinigt haben, denn nach dieser Annahme giebt die Rechnung 5,078.

Die letztgenannten Chemiker bedienten sich gerade des Oxaläthers, um die Natur dieser Aetherarten überhaupt zu bestimmen und um zu zeigen, daß ein von Aufsen binzukommender Wassergehalt die Ursache der Alkohol-Bildung ist, welche durch Zersetzung eines solchen Aethers vermittelst eines Alkali's statt findet. Sie fanden, dals 100 Th. Oxaläther, durch Alkali zersetzt, 48,98 Th. Oxalsäure und 62,18 Th. Alkohol, oder zusammen 111,16 Th. geben. Berechnet man, wie viel die Quantität Wassers wiegen müßte, die den Aether in Alkohol verwandelt, so würde man dafür 112,24 finden. — Da der Versuch nicht, ohne Verlust zu erleiden, anzustellen ist, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten.

Nach Bauhof bildet der Oxaläther mit Ammoniak eine feste Verbindung, die in Gestalt eines weißen Pulvers sich abscheidet, wenn man den in Alkohol aufgelösten Aether mit etwas kaustischem Ammoniak vermischt. Diese Substanz ist in kaltem und kochendem Wasser kaum auflöslich, viel leichter aber in Alkohol, woraus sie sich krystallisirt absetzt. Sie ist sublimirbar, wobei sich nur ein geringer Theil zersetzt, und Wasser, Alkohol, Ammoniak und brenzliches Oel giebt. Mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt und destillirt, erhält man oxalsaures Kali, und in dem überdestillirten Wasser Alkohol und Ammoniak. Thre Auflösung fällt weder die Kalknoch Bleisalze. Nach Dumas und Boullay ist diese Substanz ein Ammoniaksalz, worin das Alkali mit einer Säure verbunden ist. die aus Oxalsäure und Kohlenwasserstoff im Maximum besteht und also der Weinschwefelsaure ganz analog ist, weshalb man sie auch Weinoxalsäure nennen könnte. Läßt man Oxaläther Ammoniak-

# Citronen- und Aepfel-Aether. Weinäther. 1049

gas absorbiren, so verwandelt er sich, unter Entwickelung von Alkohol, in dieses Salz. Der sich dabei bildende Alkohol enthält alles Wasser ans dem Aether, verbunden mit der Hälfte Kohlenwasserstoff im Max., dessen andere Hälfte in Verbindung mit der Oxalsäure und dem Ammoniak bleibt, so daß man dieses Salz auch als aus oxalsaurem Ammoniak und einer Verbindung von Oxalsäure, mit Kohlenwasserstoff zusammengesetzt betrachten kann,  $= NH^3\ddot{C} + C^2H^2\ddot{C}$  oder  $2\ddot{C} + 2CH^2 + NH^3$ .

Citronenäther und Aepfeläther sind von Thénard entdeckt worden, und werden aus Alkohol und Schwefelsäure mit Citronensäure und Aepfelsäure, nach der bei dem Oxaläther gegebenen Vorschrift, bereitet. Diese Aetherarten sind gelblich, geruchlos, etwas bitterschmeckend, besonders der Citronenäther, schwerer als Wasser, nicht flüchtig, in bemerklicher Menge in Wasser auflöslich, leicht auflöslich in Alkohol, woraus sie theilweise von Wasser gefällt werden. Von Alkali werden sie zersetzt, welches sich der Säure bemächtigt und Alkohol entwickelt.

Weinäther, von Thénard entdeckt. Man erhält ihn, wenn man 7 Th. Alkohol, 6 Th. Weinsäure und 2 Th. Schwefelsäure mit einander vermischt und destillirt, bis ein wenig Aether übergegangen ist. Der Weinäther bleibt in der Retorte in der sauren Flüssigkeit aufgelöst, die genau mit Kali neutralisirt, durch vorsichtiges Abdampfen concentrirt, und mit kaltem Alkohol behandelt wird, welcher den Weinäther, nebst einer Portion weinschwefelsaurem Kali, auflöst und ihn nach dem Abdampfen als einen dicken Syrup zurückläßt.

Der Weinäther bildet eine syrupartige Flüssigkeit von brauner Farbe und bitterem, ekelhaftem Geschmack; er ist nicht sauer, riecht auf glühenden Kohlen knoblauchartig, und hinterläßt nach dem Verbrennen schwefelsaures Kali. Er ist sowohl in Alkohol als in Wasser leichtlöslich. Die Auflösung fällt nicht die Kalksalze, dagegen aber die Barytsalze. Bei der Destillation mit Kali giebt er Alkohol und weinsaures Kali.

# 1050 Chloräther im Maxim. von Chlorgehalt.

## 3. Aetherarten, welche Salsbilder und deren Wasserstoffsäuren enthalten.

Die Salzbilder und ihre Wasserstoffsäuren verwandeln, wie die Sauerstoffsäuren, den Alkohol in Aether; aber so weit man aus den bis jetzt angestellten analytischen Versuchen schließen kann, enthält der so gebildete Aether keinen Sauerstoff; sondern das Wasser, welches in dem gowöhnlichen Aether mit dem Kohlenwasserstoff im Maximum verbunden ist, wird in jenem von einem Salzbilder oder seiner Wasserstoffsäure ersetzt. Solcher Aetherarten bildet Chlor zwei, Jod und Brom einen, und Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Bromwasserstoff jeder einen.

Chloräther. Chlor bildet zwei Aetherarten, von denen jedoch der eine ohne Beihülfe von Alkohol entsteht, und der also eigentlich nicht in das Capitel vom Alkohol gehört. Er ist schon im I. Th. p. 286. beschrieben worden, und ich habe nur noch Folgendes hinzuzufügen:

a) Der Chloräther im Maximum von Chlorgehalt kann, außer durch directe Vereinigung von Chlorgas und ölbildendem Gas, nach den Versuchen von Wöhler, auch durch Einwirkung von mehreren Metallsuperchloriden auf ölbildendes Gas erhalten werden. Läfst man getrocknetes ölbildendes Gas in Antimonsuperchlorid streichen, so wird das Gas unter starker Wärmeentwikkelung absorbirt, das Superchlorid bräunt sich, verliert die Eigenschaft, zu rauchen, und bekommt den Geruch nach Chloräther. Beim Erkalten setzen sich daraus klare Krystalle von Antimonchlorid ab. Wenn man es destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, die sich in zwei Schichten trennt, von denen die obere Chloräther ist, und die untere eine Auflösung von Antimonchlorid in Chloräther. Durch Behandlung derselben mit concentrirter Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser erhält man den Chloräther rein. In der Retorte bleibt durch Kohle geschwärztes, festes Antimonchlorid zurück. - Leitet man trocknes ölbildendes Gas in Chromsuperchlorid, so wird das Gas mit solcher Wärmeentwickelung absorbirt, daß es sich gewöhnlich entzündet und die ganze Masse beim ZoZutritt der Luft zu grünem Chromoxydul verbrennt. Findet keine Entzündung statt, so wird das flüssige Superchlorid zuerst breiartig, und verwandelt sich zuletzt in eine braune, pulverförmige Masse, die an der Luft schnell zerfließt und Chromchlorid zu sein scheint. Der hierbei gebildete Chloräther wird durch die Wärme mit dem überschüssigen Gas verflüchtigt.

Dieser Chloräther besteht aus gleichen Volumen Chlorgas und ölbildendem Gas, condensirt zu einem Volum, womit sein spec. Gewicht genau übereinstimmt. Dieß macht ein Atom von jedem aus,  $=Cl+CH^{\circ}$ ; sein Atom wiegt 310,242, und in 100 Th. enthält er 71,34 Th. Chlor und 28,66 Th. Kohlenwasserstoff.

b) Chloräther mit geringerem Chlorgehalt, ehemals schwerer Salzäther genannt, ist von Scheele entdeckt worden, der ihn erhielt, als er Alkohol mit Salzsäuregas sättigte und nachber über Braunstein destillirte. Man bereitet ihn auch ohne Destillation, indem man Chlorgas in Alkohol leitet und diesen damit sättigt, wobei sich der Aether als ein ölartiges Liquidum abscheidet \*). Durch Zumischen von Wasser scheidet sich die übrige Menge Aethers ab; oder man sättigt zuerst mit feingeriebenem kohlensauren Kalk, destillirt dann den alkoholhaltigen Aether ab und fällt mit Wasser, oder man kann selbst das Destillat in einer flachen Schale hinstellen und den Alkohol verdunsten lassen, worauf der Aether zurückbleibt. Auch erhält man diesen Aether, wenn man 10 Th. Alkohol, 10 Th. Schwefelsäure, 13 Th. Kochsalz und 6 Th. guten Braunstein mit einander destillirt, das Destillat mit Wasser vermischt, und den gefällten Aether zuerst mit etwas alkalischem Wasser und darauf mit reinem Wasser wäscht. Man erhält ihn endlich auch; wenn Chlorgas von Aether absorbirt, und derselbe dann destillirt wird.

<sup>\*)</sup> Vogel beobachtete, dafs die Sonnenstrahlen, als sie bei diesem Versuche unmittelbar auf den Apparat fielen, worin der mit Chlor fast schon gesättigte Alkohol enthalten war, in jeder eintretenden Blase Chlorgas eine schwache Explosion mit rothem Feuer und Absetzung von Kohle verursachten, was im Schatten nicht geschah.

# 1052 Chloräther mit geringerem Chlorgehalt.

Der nach einer dieser Methoden erhaltene Chlorather ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von angenehmem Aethergeruch, einem sehr scharfen, etwas bitterlichen, hintennach kühlenden Geschmack, hat 1,134 spec. Gewicht bei + 12°,5, und bricht das Licht stärker als Wasser, =1,0686:1,0000. Er kocht bei niedrigerer Temperatur, als Wasser. Er ist leicht entzündlich, verbrennt mit gruner Flamme und dem Geruch nach Salzsäure, und hinterläßt dabei flüssige Salzsäure; durch eine glühende Glasröhre geleitet, giebt er Kohle, Kohlenwasserstoff und Salzsäuregas. In Wasser ist er schwerlöslich, mit Alkohol und Aether läßt er sich aber in allen Verhältnissen vermischen. Von Salpetersäure wird er nur sehr schwer, unter Entwickelung von Salzsäure und Chlor, zerstört, Wird er mit einer starken Lauge von Kali vermischt, damit lange geschüttelt und nahher destillirt, so wird er, nach den Versuchen von Vogel, zersetzt; das Chlor tritt zum Alkali, und mit dem Wasser geht ein eigener, ölartiger Körper über, der nicht weiter untersucht worden ist. Wird der Rückstand in der Retorte eingetrocknet und weiter erhitzt, so verkohlt sich die Masse, und es sublimirt sich eine krystallisirte Substanz, die leicht entzündlich ist, mit Hinterlassung von etwas Salzsäure verbrennt, aber nicht näher untersucht ist.

Der schwere Salzäther ist von Despretz analysirt worden, der ihn aus einem Volum Chlorgas und 2 Volumen ölbildendem Gas zusammengesetzt fand, Cl-+2CH<sup>2</sup>; sein Atom wiegt dann 399,16; er besteht aus 55,45 Th. Chlor und 44,55 Th. Kohlenwasserstoff im Max., und er enthält das Chlor mit 2 mal so viel Kohlenwasserstoff verbunden, als der vorhergehende. Worin der Vorgang bei seiner Bildung, durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol, besteht, ist durchaus nicht ausgemittelt. Die Flüssigkeit, woraus sich der Aether abgeschieden hat, ist sehr sauer und enthält Salzsäure, deren Bildung nicht aus der Zusammensetzung dieses Aethers zu folgen brauchte. Nach dieser hätte das Chlor nur das Wasser aus der Verbindung mit dem ölbildenden Gas zu verdrängen. Wird

# Chlorwasserstoffäther.

1053

hier Chlorwasserstoffsäure und Chlorsäure auf Kosten des Wassers im Alkohol gebildet, und entsteht so der Kohlenwasserstoff, der sich mit dem Chlor vereinigt?

F

호 ()

.

ļ,

Chlorwasserstoffäther, wurde ehemals, zur Unterscheidung von dem vorhergehenden, leichter Salzäther genannt. Er wurde zuerst von Rouelle beobachtet, aber die große Flüchtigkeit dieses Aethers war die Ursache, daß die Chemiker über seine Existenz lange in Ungewißheit waren, bis daß Basse, und nachher Gehlen, Thén ard und Boullay seine Bereitung und Eigenschaften näher beschrieben.

Diese Aetherart kann auf mehrerlei Weise erhalten werden; entweder man destillirt gleiche Maafstheile concentrirte Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol und 12 Th. wasserfreiem, fein geriebenem Kochsalz und destillirt. oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn. Wismuth, Antimon, Arsenik oder selbst von Eisen oder Zink mit Alkohol. Das Wesentlichste bei Bereitung dieser Aetherart besteht in der Abkühlung des Destillats, denn der erhaltene Aether ist bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig. Die Destillationsproducte werden aus der Retorte durch eine gebogene Röhre in eine tubulirte, zur Hälfte mit Wasser von + 20 bis 25° Temperatur gefüllte Flasche, und aus dieser weiter durch eine gebogene Röhre in eine schmale cylindrische Flasche geleitet, die mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee oder Eis ganz umgeben sein kann, und die an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Der Chlorwasserstoffäther gebt mit Alkohol und freier Säure in die mittlere Flasche über, wo die beiden letzteren vom Wasser zurückgehalten werden, während der Aether in Gasgestalt durch das Wasser geht und sich erst in der abgekühlten Flasche condensirt. Im Sommer kann man denselben, wenn man will, in Gasform in Glocken über Wasser auffangen. Der condensirte Aether wird in einer starken, mit einem gut eingeschliffenen und fest überbundenen

Stöpsel verschenen Flasche aufbewahrt, die man jedesmal bis zu 0° mit Eis abkühlt, so oft sie geöffnet werden soll.

Der Chlorwasserstoffäther ist farblos, hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süßlichen, zugleich knoblanchartigen Geschmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Sein spec. Gewicht ist, nach Thénard, bei + 5° = 0,774. Gehlen giebt dasselbe, je nach der Bereitungsart, von 0,805 bis 0,845 Pfaff fand dasselbe zu 0,869 bei 0°. Er ist eine an. sehr flüchtige Flüssigkeit. Bei 0m,75 Druck ist sein Kochpunkt bei + 12°, nach Thénard; bei + 12°,5, nach Gehlen; sein Gas hat 2,219 spec. Gewicht. Aus einer feinen Oeffnung strömen gelassen und angezündet, brennt er mit smaragdgrüner Flamme, ohne Rufs und mit starkenn Geruch nach Salzsäure. In größerer Masse giebt er eine gelbgrüne, rußende Flamme. Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet, wird er, nach Thénard, in Chlorwasserstoff und ölbildendes Gas zersetzt, die zu gleichen Maalstheilen erhalten werden. Ist die Röhre weißsglühend, so wird zugleich das ölbildende Gas zersetzt, es setzt sich in der Röhre Kohle ab, und man erhält viel Kohlenwasserstoffgas im Minimum. Wasser verschluckt, nach Thénard, sein gleiches Volum von diesem Aether in Gasform, oder löst, nach Gehlen, T seines Gewichts davon auf. Die Auflösung hat einen starken und sülslichen Aethergeschmack, und reagirt weder mit Lackmus noch Silberauflösung auf Salzsäure. Von Alkohol wird dieser Aether in allen Verhältnissen aufgelöst, und auch diese Auflösung fällt nicht sogleich die Silbersalze. Leitet man diesen Aether in Gasform durch Salpetersäure, so bildet sich, unter Entwickelung von Salzsäure und Chlor, etwas Salpeteräther. Von Schwefelsäure wird er zerstört, es entwickeln sich Salzsäuregas, ölbildendes Gas und zuletzt Schweflichtsäuregas, während sich die Säure schwärzt. Von den Alkalien, selbst von Ammoniak, wird er langsam, aber vollständig zersetzt, unter Bildung von Chlor-Alkalimetall. Nach Boullay soll dann in der Flüssigkeit ein nach Rum schmeckender und riechender Spiritus enthalten sein. Wenn die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung die richtige ist, so muß aus 2 At. Chlorwasserstoffäther, dessen Chlorwasserstoff ein Oxyd zu Chlormetall reducirt, entweder ein Atom gewöhnlicher Aether oder ein At. Alkohol und ein At. ölbildendes Gas gebildet werden. — Dieser Aether löst, wie die vorher beschriebenen, Schwefel, Phosphor, fette und flüchtige Oele und mehrere andere Stoffe auf.

2

Ľ.

1:

È.

Aus dem Umstand, daß dieser Aether, bei seiner Zersetzung in einer glühenden Röhre, gleiche Volumen ölbikdendes Gas und Salzsäuregas giebt, schlielst Thénard, daß er aus diesen beiden Gasen zu gleichen Volumen zusammengesetzt und von 2 Volumen zu einem condensirt sei, was auch mit dem specifischen Gewichte seines Gases völlig übereinstimmt; denn 0,9804 (CH<sup>2</sup>) + 1,2560 (ClH) = 2,2364. Diels macht 1 Atom Chlorwasserstoff und 2 At. ölbildendes Gas, weil die Elemente in ersterem nicht condensirt sind und 2 Volume nur 1 Atom ausmachen. Seine Zusammensetzung kann durch ClH + 2CH<sup>2</sup> ausgedrückt werden, und vergleicht man sie mit der des gewöhnlichen Aethers, so findet man, daß 1 Atom Wasser von 2 Atomen Chlorwasserstoff ersetzt wird. Das Atom des Chlorwasserstoffäthers wiegt 405,4, und er besteht aus 56,13 Chlorwasserstoffsäure und 43.87 Kohlenwasserstoff im Maximum (ölbildendem Gas).

Bromäther. Nach Serullas condensirt das Brom ölbildendes Gas und bildet damit einen farblosen, in Wasser untersinkenden, süßlich schmeckenden Aether, welcher mit dem Bromkohlenstoff die größte Aehnlichkeit hat.

Bromwasserstoffäther, ist von Serullas entdeckt worden, welcher ihn auf folgende Art darstellt: In eine tubulirte Retorte werden 40 Th. Alkohol von 0,84 spec. Gewicht nebst 1 Th. Phosphor gebracht und hierzu 7 bis 8 Th. Brom getropft. Phosphor und Brom vereinigen sich sogleich unter Erwärmung, und es bilden sich bald phosphorichte Säure und Bromwasserstoffsäure, welche letztere bei der Destillation des Gemisches Aether bildet und mit Alkohol in die erkältete Vorlage übergeht. Vermittelst Wasser wird der Aether aus dem Alkohol abgeschieden und mit einer schwachen alkalischen Auflösung von einem möglichen Gehalt an freier Säure befreit. Diese Aetherart ist farblos, hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch und Geschmack, ist sehr flüchtig, schwerer als Wasser, in Alkohol löslich, und läßt sich ohne Veränderung unter Wasser aufbewahren.

Jodäther. Jod kann sich, gleich dem Chlor und Brom, mit ölbildendem Gas verbinden und giebt damit einen, von Faraday entdeckten, festen Aether \*). Diese Verbindung geht nicht unmittelbar vor sich, sondern erfordert die directe Mitwirkung des Sonnenlichts. Man füllt eine Flasche mit ölbildendem Gas. wirft Jod hinein. verschließt sie und stellt sie in den Sonnenschein. Das Gas wird allmählich aufgesogen, und dabei bildet sich eine krystallinische Verbindung. Wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, öffnet man das Gefäls und übergielst die Verbindung, weil sie überschüssiges Jod enthalten kann, mit einer schwachen Kaliauflösung. Diese nimmt das beigemengte Jod auf und läßt den Jodäther ungelöst, den man mit Wasser vom Alkali befreit. Nach dem Trocknen hat er folgende Eigenschaften: Er ist ein weißes, krystallinisches Pulver, von einem angenehmen ätherartigen Geruch und süßlichen Geschmack: in Schwefelsäure von 1.85 sinkt er unter, er leitet nicht die Elektricität, ist leicht zu feinerem Pulver zu reiben, und schmilzt leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten in zusammengehäuften Nadeln krystallisirt. Bei stärkerer Wärme verflüchtigt er sich und sublimirt sich, in einem verschlossenen Gefäße. in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln und Schuppen. In der Lichtflamme läßt er sich nur schwierig verbrennen, und entwickelt dabei Jod und etwas Jodwasserstoffsäure. Schnell und stark in der Luft erhitzt, giebt er Jod und Wasser, und läßst Kohle zurück. In Wasser ist der Jodäther unauflöslich, aber leichtlöslich in Alkohol

<sup>•)</sup> Die beiden von Serullas entdeckten Verbindungen, welche dieser aus Jod und Kohlenwasserstoff zusammengesetzt glaubte, sind, nach den Versuchen von Mitscherlich, Jodkohlenstoff, und gehören also nicht zu dieser Klasse von Körpern.

und Aether, nach deren freiwilliger Verdunstung er in Krystallen zurückbleibt. Die Alkohol-Auflösung schmeckt anfangs süß, hinterläßt aber auf der Zunge ein eigenes scharfes, beißendes Gefühl. Von concentrirter Schwefelsäure wird er nicht aufgelöst, wird er aber damit erhitzt, so entweicht Jod und ein permanentes Gas, wahrscheinlich ölbildendes Gas. Eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat wirkt nur langsam darauf, zersetzt ihn aber doch endlich. Verdünntes Kali ist ganz ohne Wirkung.

Ł

Э

£,

12

E

Ł

ľ

ċ

Der Jodäther ist dem Chloräther im Maximum von Chlorgehalt proportional zusammengesetzt, und besteht aus gleichen Volumen oder Atomen Jod und ölbildendem Gas; seine Zusammensetzung kann durch  $I + CH^2$  ausgedrückt werden, sein Atom wiegt 857,7, und in 100 Th. enthält er 89,63 Th. Jod und 10,37 Th. Kohlenwasserstoff.

Jodwasserstoffäther, ist von Gay-Lussac ent-Man erhält ihn, entweder durch Destildeckt worden. lation eines Gemisches von Hüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 mit Alkohol, oder dadurch, daß man in einer Retorte 21 Th. Jodphosphor mit 1 Th. Alkohol von 0,845 übergießt und bei gelinder Wärme destillirt. Man kann noch etwas Jod zusetzen, wenn der Jodphosphor nicht damit gesättigt war. Auf den Rückstand in der Retorte kann man eine neue Portion Alkohol gießen, wodurch bei einer zweiten Destillation noch mehr Aether erhalten wird. Das Destillat wird zur Abscheidung des Aethers mit Wasser vermischt. Derselbe ist farblos und hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch. Bei + 22°,3 ist sein spec. Gewicht 1,9206; er kocht bei + 64°,8, und sein Gas hat, nach Versuchen, 5,475 spec. Gewicht, und nach der Rechnung aus seiner Zusammensetzung 5,409. Er läßt sich nicht entzünden; auf glühende Kohlen getropft, giebt er purpurfarbene Dämpfe, und in Gasform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, giebt er in der Röhre Kohle, in der Vorlage und in dem kälteren Theil der Röhre eine schmierige, jodhaltige Masse, die unter + 100° schmilzt, sich nicht entzünden läßt, weder von Wasser, Säuren, noch Alkalien aufgelöst wird, nach dem Schmelzen

## Fluorwasserstoffäther.

wie weißes Wachs aussieht, ätherartig riecht, auf glühenden Kohlen Jodgas in Menge ausstöfst und sich schwer verflüchtigt. Gay-Lussac hielt sie für eine eigenthümliche, weniger flüchtige Aetherart. Der Jodwasserstoffäther wird durch Einwirkung der Luft roth, aber nicht braun. Alkali macht ihn sogleich farblos, und selbst metallisches Quecksilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt ist. In Wasser ist er schwerlöslich, in Alkohol leichtlöslich. Kalium läßt sich darin unverändert aufbewahren. Von Alkali, Salpetersäure und Chlor wird er unbedeutend und langsam zersetzt, aber schnell von concentrirter Schwefelsäure.

Sowohl die Analogie mit dem Chlorwasserstoffäther, als auch das specifische Gewicht seines Gases, zeigen, dafs er aus gleichen Volumen Jodgas und ölbildendem Gas, zu einem Volum condensirt, zusammengesetzt ist. Er besteht, da 2 Volumen Jodwasserstoffgas einem Atorn entsprechen, weil sich seine Bestandtheile bei der Vereinigung nicht condensiren, aus 1 Atom Jodwasserstoff und 2 At. Kohlenwasserstoff == IH + 2CH<sup>2</sup>; sein Atom wiegt 959,1, und in 100 Th. enthält er 81,46 Jodwasserstoff und 18,54 Kohlenwasserstoff.

Fluorwasserstoffäther. Daß es einen solchen Aether gebe, ist noch nicht erwiesen worden, so sehr wahrscheinlich es auch ist, dass man einen solchen durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und concentrirter Fluorwasserstoffsäure in metallenen Gefäßen erhalten werde. Für die Existenz eines solchen Aethers führt man Versuche von Scheele und Gehlen an. Gehlen destillirte 3 Th. Flufsspath mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. wasserfreiem Alkohol, und bekam einen Aether von 0,72 spec. Gewicht, der dem gewöhnlichen Aether ähnlich war, bitter schmeckte, und mit blauer Flamme brannte. Da bekanntlich der Flußspath von verdünnter Schwefelsäure schwer zersetzt wird, und man nun weiß, was zu Gehlen's Zeit noch nicht bekannt war, daß die Schwefelsäure vom Alkohol zum Theil in Weinschwefelsäure verwandelt, zum Theil von dem dadurch abgeschiedenen Wasser verdünnt wird, so läßt sich wohl von dem genannten Verfahren wenig Anderes als gewöhnlicher Aether erwarten.

Leitet man Fluorkieselgas in Alkohol bis zur Sättigung, so gelatinirt die Masse zuletzt und nimmt einen starken Aethergeruch an; dieser Aether ist aber nicht abdestillirt und untersucht worden. Es ist sehr möglich, daßs Fluorkiesel, wie Fluorbor, nur gewöhnlichen Aether hervorbringt.

#### Alkohol mit Schwefelkohlenstoff. Xanthogensäure-

Wenn man in Alkohol von 0,800 spec. Gewicht  $\frac{1}{YE}$ seines Gewichts Kalihydrat auflöst, und dann nach und nach so viel Schwefelkohlenstoff zusetzt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist, so bildet sich aus dem Alkohol und den Bestandtheilen des Schwefelkohlenstoffs eine Säure, welche das Alkali sättigt. Diese Säure ist im J. 1822 von Zeise entdeckt und beschrieben, und von ihm Xanthogensäure genannt worden.

Wird die spirituöse Flüssigkeit langsam bis zu 0° abgekühlt, so schießt das xanthogensaure Kali in farblosen Nadeln an. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich der überschüssig zugesetzte Schwefelkohlenstoff abscheidet, das Klare abgegossen, und zuerst behutsam in der Luft, und zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, wodurch noch mehr vom Salz erhalten wird.

Um die Xanthogensäure darzustellen, bringt man das Kalisalz in einen hohen und schmalen Glascylinder, und übergießt es darin mit Schwefelsäure oder Salzsäure, die zuvor mit dem 4 bis 5 fachen Volum Wassers verdünnt war. Nach 2 bis 3 Minuten hat sich eine milchichte Flüssigkeit gebildet, die man mit dem 3 bis 4 fachen Volum Wassers verdünnt, das man allmählich und ohne Umschütteln zusetzt, so daß die abgeschiedene Säure sinken und sich auf dem Boden in eine Masse sammeln kann. Dann werden sogleich noch 50 bis 60 Volum Wassers zugegossen, um die überschüssige Schwefel- oder Salzsäure zu verdünnen

# Xanthogensäure.

und wegzunehmen, worauf man die Kanthogensäure ohne vieles Umschütteln einige Mal mit kaltem Wasser abwäscht und dieses sogleich abgießt. - Die Xanthogensäurre ist flüssig, von ölartiger Consistenz, farblos, schwerer als Wasser, von starkem und eigenthümlichem Geruch, und von anfangs scharf saurem, hintennach zusammenziehendem bitteren Geschmack. Sie röthet zuerst das Lackmuspapier und bleicht es hernach. Sie ist leicht entzündlich und verbrennt mit starkem Geruch nach schweflichter Säure. Sie läßt sich nicht destilliren, sondern zersetzt sich schon weit unter + 100° in Schwefelkohlenstoff und eine brennbare Gasart, giebt aber dabei keine schweflichte Säure und keines von den bei Zersetzung ihrer Salze erhaltenen Producten. In Berührung mit der Luft zersetzt sie sich und bedeckt sich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde. Dasselbe ist unter lufthaltigem Wasser der Fall, langsam nur, wenn die Säure zu einer Masse angesammelt, aber sehr schnell, wenn sie fein zertheilt ist. Deshalb bekommt man auch diese Säure nicht, wenn man versucht, sie aus einer Auflösung von xanthogensaurem Kali abzuscheiden. Sie ist übrigens in Wasser unauflöslich. Aus kohlensauren Alkalien und Erden treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit der Base. Kommt diese Säure unter Wasser mit Jod in Berührung, so bildet sich im Wasser Jodwasserstoffsäure, während die Säure ihre Eigenschaften auf eine noch nicht weiter untersuchte Art verändert, dabei aber ihr ölartiges Ansehn und Unlöslichkeit in Wasser beibehält. Ein ähnlicher ölartiger Körper wird durch Jod aus einer Auflösung eines zanthogensauren Salzes abgeschieden.

Was die Zusammensetzung dieser Säure betrifft, so hielt sie Zeise anfangs für eine Wasserstoffsäure. Er glaubte, der Schwefelkohlenstoff und Bestandtheile vom Alkohol brächten gemeinschaftlich einen zusammengesetzten Salzbilder hervor, mit dem sich das Kali verbände, entweder reducirt zu Kalium oder als Kali mit der Wasserstoffsäure des Salzbilders. Dieser hypothetische Salzbilder t

!

ŀ

wurde nun Xanthogen \*), und die Säare Hydroxanthsäure genannt. Nachdem aber Zeise die Zusammensetzung des Kalisalzes näher untersucht hatte, fand er, dals die Säure Sauerstoff enthielt, und er nannte sie nun Xanthogensäure. - Er schloß aus seinen Versuchen, daß diese Säure aus 1 Atom Alkohol und 2 Atomen Schwefelkohlenstoff bestehe,  $= 0C^2H^6 + 2CS^2$ , und daß sie eine Quantität Basis sättige, deren Sauerstoff mit dem der Säure gleich groß sei. Aber bei dem analytischen Versuche mit xanthogensaurem Kali erhielt er höchstens 29,73 Proc. Kali, statt 32,18, wie die Rechnung nach der angenommenen Zusammensetzung gibt. Der Schwafelgehalt der Säure fiel höchstens zu 59,36 Proc. aus, statt 64,49, wie er nach der Hypothese sein müßste; der Kohlenstoffgehalt betrug 24,24, was mit der Rechnung (24,50) nahe übereinstimmt; die Mengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs wurden nicht bestimmt, sondern wurden in demselben Verhältniß, wie im Alkohol, nämlich 0+6H, als das Fehlende ausmachend, angenommen. - Es ist daher wahrscheinlich, daß Zeise's Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure nicht die richtige ist, da sie nicht mit den analytischen Versuchen übereinstimmt, und weil die Säure bei der Zersetzung durch trockne Destillation wohl Schwefelkohlenstoff, aber dabei keinen Alkohol giebt.

Die Xanthogensäure bildet eigene Salze, wovon die mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser und Alkohol löslich sind; die der meisten Metalloxyde dagegen sind unauflöslich. Die auflöslichen schmecken zuerst kühlend und stechend, hintennach aber nach Schwefel. In offener Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit Funkensprühen; in Destillationsgefäßen werden sie zersetzt und geben eigene, flüchtige Producte, und hinterlassen mit Kohle gemengte Schwefelmetalle. Die flüchtigen Producte sind: a) ein Gas, welches stark knoblauch-

<sup>\*)</sup> Von Eur905, gelb. Die Veranlassung hierzu war, daß diese Säure mehrere Metallsalze mit gelber Farbe fällt, wobei Zeise die Benennung Cysnogen, von der blauen Farbe des Cyaneisens hergenommen, nachahmen wollte.

# Xanthogensäure.

artig riecht, welches sich aber bei den damit angestellten Versuchen nur als ein Gemenge von Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas auswies, und b) ein Oel, welches Zeise Xanthogenöl nennt. Es ist gelblich und klar, riecht stark, eigenthümlich, weder wie Schwefelwasserstoff noch wie Schwefelkohlenstoff, und dieser Geruch haftet an allem, womit das Oel in Berührung kommt. Sein Geschmack ist süfslich und stechend. Im Wasser ist es unbedeutend auflöslich, aber leicht in Alkohol, selbst im sehr wasserhaltigen. Dieses Oel reagirt weder sauer noch alkalisch, und färbt nicht die Auflösungen von Blei- oder Kupfersalzen. Es ist sehr leicht entzündlich, verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schweflichter Säure, und aus den Verbrennungsproducten läßt sich Was-Bei der Zersetzung des Kalisalzes beser condensiren. kommt man im Rückstand, je nach ungleich weit vorgeschrittener Operation, zuerst eine rothe Masse, die aus einem Gemenge von wasserstoffschwefligem und kohlenschwefligem Schwefelkalium mit Schwefelkalium im Maximum besteht; wird die Operation weiter fortgesetzt, so geht mehr Oel und Gas über, und man erhält eine schwarze, krystallinische Masse. Sie ist mit Kohle und Hepar gemengtes, wasserstoffschwefliges Schwefelkalium; und nach Einwirkung von noch stärkerer Hitze bleibt Schwefelkelium, gemengt mit Kohle von zersetztem Schwefelkohlenstoff, zurück.

Das Kalisalz krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die in der Luft etwas gelb werden und deshalb durch Auspressen schnell von der Mutterlauge befreit und im luftleeren Raum getrocknet werden müssen. In der Luft wird es nicht feucht, ist aber auffallend leicht in Wasser löslich; in Aether und Steinöl ist es unlöslich, in Alkohol auflöslich. In der Luft wird seine Auflösung milchicht, verliert ihre Neutralität und wird alkalisch; wird aber die Luft abgehalten, so kann sie längere Zeit bis zu  $+60^{\circ}$  ohne Zersetzung erhitzt werden. Enthält sie Alkali im Ueberschufs, so wird sie durch Erwärmen zersetzt. Beim längeren Liegen in der Luft wird das Salz oberł

r

flächlich unklar, und löst sich dann, unter Zurücklassung von schweflichtsaurem Kali, in Alkohol auf. Das Natronsalz wird wie das Kalisalz erhalten. In der Luft wird es feucht. Das Ammoniaksalz wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Läßt man Ammoniakgas von Alkohol aufsaugen, und setzt dann Schwefelkohlenstoff zu, so erhält man, statt xanthogensaures Ammoniak, kohlenschwefliges Schwefelammonium, das zuerst anschießt, und wasserstoffcyanschwefliges Schwefelammonium, welches beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt. Das Zinksalz wird durch doppelte Zersetzung erhalten, ist in Wasser schwerlöslich und setzt sich als ein weißes, krystallinisches Pulver ab, das in Alkohol leichter als in Wasser auflöslich ist. Bei der trockenen Destillation schmilzt es und zersetzt sich, und die Zersetzungsproducte sublimiren sich fast ohne Rückstand. Das Bleisalz fällt in weißen Flocken nieder, die nach dem Trocknen leicht und glänzend sind. In Wasser ist es ganz unlöslich, etwas auflöslich aber in Alkohol. In der Luft wird es mit der Zeit grau, und beim Erhitzen schwarz. Das Kupferoxydsalz fällt in schön gelben Flocken nieder, die man vor dem Trocknen gut auswäscht, zuerst mit Wasser und darauf mit Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure sind ohne Wirkung darauf. Salpetersäure löst es mit Gasentwickelung und Abscheidung einer Substanz auf, die mit einem festen Fett Aehnlichkeit hat, anfangs grüngelb ist und hernach hellgelb wird. Die Auflösungen der Alkalien schwärzen das Salz. Das Quecksilberoxydsalz fällt in Gestalt farbloser, krystallinischer Körner nieder. Das Quecksilberoxydulsalz ist ein gelber Niederschlag, eben so das Silber-, Antimon-, Wismuth- und Zinnoxyd-Salz. Die Salze von Silberoxyd und Quecksilberoxydul schwärzen sich in wenigen Augenblicken und werden aus concentrirten Auflösungen schwarz niedergeschlagen.

#### B. Essiggährung.

Wird eine spirituöse Flüssigkeit, nach beendigter Wein-

gährung, bei einer Temperatur über + 18° dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so wird sie wieder unklar von schleimigen Flocken, die sich darin absetzen, es wird Sauerstoff aus der Luft aufgesogen, Kohlensäure entwickelt, die Temperatur in der Flüssigkeit erhöht sich, und die Flüssigkeit wird sauer, indem sich auf Kosten des Alkohols Essigsäure bildet. Die Theorie von diesem Vorgang ist sehr einfach. Der Alkohol besteht aus OC2H6; die Essigsäure besteht aus O'C'H'. Wenn ein Atom Alkohol, durch Oxydation auf Kosten der Luft, seinen ganzen Gehalt von Wasserstoff oxydirt und das Uebrige zu einem Atom unveränderten Alkohol addirt wird, so entsteht O°C+H. worin also zur Bildung von Essigsäure nur ein Atom Sauerstoff fehlt. Aber zugleich wird auch dieses aus der Luft aufgenommen und so Essigsäure gebildet. Dabei entstehen aus 2 At. Alkohol, die 4 At. Sauerstoff aufnehmen, ein Atom Essigsäure und 3 At. Wasser, und die ganze Operation ist also ein einfacher Oxydationsprozels. Zwar hat de Saussure, als Resultat seiner Versuche über die Essiggährung, angegeben, daß dabei ein dem aufgesogenen Sauerstoffgas gleich großes Volum Kohlensäuregas entwikkelt werde; nachdem aber die Zusammensetzung des Alkohols bekannt geworden ist, so kann man mit völliger Gewißsheit a priori sagen, daß diese Entwickelung von Kohlensäure nicht eine Folge der Essiggährung sein kann; denn bestände diese darin, daß der Sauerstoff der Luft dem Alkohol Kohlenstoff entzöge, ohne dals Sauerstoff hinzuträte, und ohne daß Wasserstoff oxydirt würde, so könnte niemals Essigsäure gebildet werden. Die von de Saussure beobachtete Entwickelung von Kohlensäure kann von zweierlei Ursachen herrühren, nämlich von einer fortfahrenden Weingährung von zerstörtem Zucker, und von einer anfangenden Zerstörung von schon gebildeter Essigsäure. Ein Umstand, welcher auf eine ausgezeichnete Art die Essigbildung aufgeklärt hat, ist die schon pag. 977. erwähnte, und von Edmund Davy entdeckte Thatsache, daß jenes Platinpraparat den Alkohol in Essigsäure umwandelt, und wobei Döbereiner gezeigt hat, daß

#### Essiggährung.

der Alkohol nur Sauerstoff aufsaugt und Essigsäure, aber keine Kohlensäure, ausdunstet.

Alkohol wird, ausgenommen in Berührung mit jenem Platinpräparat, für sich nicht sauer, und eben so wenig wird Branntwein 'sauer, wie sehr er auch verdünnt sein mag. Es wird zwar ein gewisser Grad von Verdünnung beim Alkohol erfordert, zugleich aber auch ein Gährungsmittel. Daher werden gute Weine nicht 'sauer, weil sie allen Gährungsstoff abgesetzt haben, während dagegen die schlechten, selbst in verkorkten Flaschen, sauer werden.

Obgleich Alkohol die Substanz ist, welche hauptsächlich als Material zur Essiggährung dient, so können doch auch noch mehrere Pflanzenstoffe, ohne vorhergegangene merkbare Weingährung, in Essiggährung übergehen, und darunter sind einige, von denen man nicht weiß, daß sie Alkohol bilden können, wie z. B. Gummi, dessen verdünnte Auflösung in Wasser nach und nach sauer wird. Dagegen kann Zucker, durch Zusatz von gewissen Gährungsstoffen, direct zu Essigsäure gähren. Ein solcher ist z. B. das Pflanzeneiweiß, welches durch Essigsäure aus dem ausgepreßten Saft von Erdäpfeln gefällt wird (vergl. pag. 770.). Nachdem einmal die Bildung von Essigsäure in einer gährenden Flüssigkeit angefangen hat, trägt sie auf eine ausgezeichnete Art zur Beschleunigung der sauren Gährung bei. Deshalb müssen die Gefälse in den Brauereien und Brennereien vor jeder neuen Gährungsoperation mit großer Sorgfalt von der während der letzten Gährung eingesogenen Säure gereinigt werden. Geschähe dieses nicht, so würde die neue Masse während der Weingährung fast eben so schnell, als sich Alkohol bildet, sauer werden. Die Essigsäure ist demnach selbst ein Gährungsmittel für die Essiggährung, und diese Eigenschaft hat auch sauer gewordene Hefe, Sauerteig, saures Brot, mit einem Wort das Ferment für die Weingährung, nachdem darin die Essiggährung einmal angefangen hat. Als ein diese Gährung beförderndes Mittel führt man auch eine schleimige Substanz, die sogenannte Essigmutter, an; aber in ihrem reinen Zustand fehlt derselben alles Vermögen, Gährung zu erregen, die nur durch die von ihr gewöhnlich eingesogene oder umschlossene Essigsäure entsteht.

Essig. Die sauer gewordene Flüssigkeit wird Essig genannt. Der Essig wird aus verschiedenem Material bereitet, und derselbe daher von verschiedenen Eigenschaften und Anwendbarkeit erhalten. Den besten erhält man von Wein, den man sauer werden läst; er wird Weinessig genannt. Einen eben so guten erhält man von Branntwein, indem man denselben mit dem 6 bis 8 fachen Volum Wasser vermischt, etwas Zucker darin auflöst und vermittelst gewöhnlicher Hefe in Gährung versetzt. Ein anderer Essig wird von einem Decoct von einer geringeren Sorte Rosinen bereitet, welches man zuerst in Weingährung versetzt und darauf sauer werden läßt. In den Haushaltungen wird öfters sogenannter Bieressig aus Würze bereitet, die man nach vorhergegangener Weingährung sich säuern läßt. Zu allen diesen wird als Säuerungsmittel Sauerteig, in Essig gekochtes Brot, Weinstein u. a. gesetzt; und die Stoffe betreffend, welche darin noch außer der Essigsäure enthalten sind, so verweise ich auf die schon abgehandelten gegohrenen, spirituösen Flüssigkeiten, die aus denselben Materialien gewonnen werden. Es giebt eine große Menge von Vorschriften zur Essigbereitung, ich halte es aber für zwecklos, solche noch weiter hier anzuführen.

Die beiden Hauptumstände, welche bei der Essiggewinnung zu beobachten sind, wenn die Essiggährung rasch und vollständig vor sich gehen soll, sind die Temperatur und der Zutritt der Luft, der aber so beschaffen sein muß, daß dadurch nicht zu viel durch Verdunstung verloren geht.  $+ 30^{\circ}$  bis  $+ 35^{\circ}$  ist der Wärmegrad, bei welchem die Essiggährung am besten vor sich geht. Je größer die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit ist, um so mehr wird sie von der Luft getroffen, und um so schneller wird sie sauer. Findet aber ein zu freier Luftwechsel statt, so dunstet in dieser hohen Temperatur so bedeutend viel von der Flüssigkeit ab, daß dadurch ein bemerklicher Verlust verursacht wird. In der Gegend von Orleans in Frankreich wird, nach Thénard, sebr viel Weinessig auf die Art bereitet, dass Fässer von 300 Quart bis zu 1 mit kochendheißem Essig gefüllt werden, und dieser darin, wenn das Fais neu ist, eine Woche lang gelassen wird, worauf jeden 7ten Tag 8 Quart jungen Weins zugesetzt werden, bis das Faß beinahe voll geworden ist. Die Fässer werden, mit ihren offenen, 3 Zoll weiten Spundlöchern, so dicht wie möglich in einem Raum neben einander gelegt, der im Winter bis ungefähr + 20° geheitzt werden kann; 14 Tage nach dem letzten Zusatz ist der Essig fertig. Es wird hierauf nur die Hälfte des Essigs abgezapft und die zurückbleibende Hälfte wieder jeden 7ten Tag, wie vorher, mit 8 Quart Wein vermischt. --Der Engländer John Ham hat neuerlich ein Patent auf eine bedeutend raschere Essiggewinnung genommen, die er durch Vergrößerung der Oberfläche bewirkt, indem er die sich säuernde Flüssigkeit über in Fässern eingeschlossene Reisbündel fließen läßt. Die Fässer sind in ihrer oberen Hälfte mit Reisbündeln gefüllt, von welchen die Flüssigkeit in Tropfen in die untere Hälfte hinabfällt, von wo sie wieder unaufhörlich ausgepumpt und auf die Reisbündel zurück gebracht wird. In 14 bis 20 Tagen wird sie sauer, besonders wenn die Luft in dem Faß so oft umgewechselt wird, als ein Licht darin verlischt, zu welchem Endzweck es an den Seiten mit Löchern versehen ist, die man verschließen und öffnen kann. Die Temperatur muls + 30°, und am besten bis + 38° sein. - In Deutschland soll man an mehreren Orten eine Methode der Essiggewinnung anwenden, wodurch man in 3 Tagen den Essig fertig und von so bedeutender Concentration erhält, daß er vor dem Verkauf bis zur gehörigen Stärke verdünnt werden muß. Diese Methode wird indessen geheim gehalten.

Um Essig zum Hausbedarf zu bereiten, läßt man eine spirituöse Flüssigkeit auf einem Faß von 60 bis 80 Quart sauer werden, nimmt dann nach Bedarf, z. B. J ab, und füllt mit derselben spirituösen, noch nicht sauer ge-

III.

wordenen Flüssigkeit wieder auf, die dann wieder saner wird, bis der abgezapfte Essig verbraucht worden ist, auf welche Art man also eine beständig fortfahrende Essigproduction hat. — Die Bereitung des Bieressigs auf dem Lande geschieht gewöhnlich in einer hölzernen Butte mit aufgelegtem und verklebtem Deckel an einem warmen Orte, wie z. B. auf einem Stubenofen, und ist in 5 bis 6 Wochen beendigt. Es könnte scheinen, als sei der Zutritt der Luft hierbei nicht nöthig; aber sowohl die Poren des Holzes, als auch die Verklebung lassen einen Luftwechsel zu, und verhindern aber dabei bedeutend die Verdunstung.

In den Essigsiedereien sammelt sich eine eigene Art von Fliegen, Musca cellaris, in großer Menge, und in dem Essig selbst entsteht ein eigenes Infusionsthier, der sogenannte Essigal, Vibrio aceti, den man oft schon mit bloßen Augen schen kann. Diese Thiere müssen getödtet werden, was dadurch geschicht, daß man den Essig durch eine spiralförmig gewundene Röhre von Zinn leitet, welche mit Wasser von  $+90^{\circ}$  bis 100° umgeben ist. Die Essigale werden durch die Hitze getödtet und der Essig darauf durch Seihen geklärt; nachher zeigen sich diese Infusionsthiere nicht wieder darin. Im Kleinen erhitzt man den Essig in Krügen oder Flaschen, die man in einen Topf voll Wasser stellt und darin bis zum Kochen des Wassers läßt.

Wird Essig in Gefäßen aufbewahrt, worin er mit Luft in Berührung kommt, die sich umwechseln kann, so wird er unklar, und es sammelt sich darin nach und nach eine gallertartige, zusammenhängende Masse, die sich schlüpfrig, aufgequollen anfühlt, und aus welcher man die darin enthaltene Flüssigkeit nicht auspressen kann. Diese Masse wird Essigmutter genannt, aus dem unrichtigen Grund, weil man ihr das Vermögen zuschrieb, Essiggährung bewirken zu können. In der größten Menge findet man sie in den Fässern, worin sich der Essig durch Gährung bildet, so wie auch in den Gefäßen, die in den Kaufläden unter die Zapffässer zum Anffangen des verĽ

i

ŝ

ł

L

į

Ľ

schütteten Essigs gestellt werden, wo sie oft das ganze Gefäß anfüllt. Sie ist in feuchtem Zustand ganz durchsichtig und schleimig, enthält viel eingesogenen Essig, der sich nur mit großer Schwierigkeit ausdrücken läßt, und trocknet nach und nach zu einer durchsichtigen, gelblichen, einer thierischen Membran ganz ähnlichen Haut ein, die aber bei der trocknen Destillation kein Ammoniak giebt. In Wasser, und vorzüglich in Essig schwillt sie wieder fast zu ihrem ersten Volum auf. Von anhängendem Essig befreit, ist sie ganz geschmacklos. Sie wird auf Kosten der Bestandtheile der Essigsäure gebildet, und der Essig wird um so schwacher, je mehr sich davon in demselben absetzt. Sie ist gewissermaßen das Product von der Fäulnils des Essigs. In sehr concentrirtem Essig bildet sie sich nicht, dagegen aber um so leichter, je schwächer der Essig ist.

Der im Handel vorkommende Essig ist immer von ungleichem Essigsäure-Gehalt. Aus seinem spec. Gewicht läßt sich in dieser Hinsicht nichts schließen, weil die anderen Bestandtheile der Flüssigkeit zur Vermehrung desselben beitragen und die Essigsäure wenig schwerer als Wasser ist. Zur Prüfung der Stärke des Essigs bleibt daher kein anderer Ausweg, als denselben mit Alkali zu sättigen. Einen Essig, welcher von 7 Procent seines Gewichts wasserfreien kohlensauren Kali's gesättigt wird, hält man für gut, und für mittelmäßig eine Essigsorte, die nur von 51 bis 6 Proc. von diesem Salze gesättigt wird. Es ist inzwischen nicht leicht, scharf zu bestimmen, wieviel kohlensaures Kali genau von einem gegebenen Gewicht Essig gesättigt wird. Diese Probe macht man am einfachsten in einer graduirten Glasröhre; man gießt in dieselbe ein gewisses Maals von Aussigem, kaustischem Ammoniak, von bekanntem spec. Gewicht und Alkaligehalt, welches mit so viel Lackmus versetzt ist, daß es vollkommen blau geworden ist; man setzt nun den Essig in kleinen Antheilen nach und nach zu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in die rothe übergeht. Die Graduirung der Röhre zeigt dann das Volum von verbrauchtem Essig, und

68 \*

die Menge des gesättigten Ammoniaks, die Quantität von Essigsäure, welches in diesem Volum enthalten war. — Ein schwacher Essig kann durch Gefrieren verstärkt werden, indem dabei das Wasser zu Eis wird, und eine concentrirtere Flüssigkeit ungefroren bleibt und abgezapft werden kann. Der gefrorene Theil enthält indessen noch Essigsäure. Am besten geht man so zu Werke, daß man den Essig von oben an gefrieren läfst und die gefrorene Rinde von Zeit zu Zeit wegnimmt.

Zuweilen wird der Essig mit Mineralsäuren verfälscht. Diesen Betrug kann man indessen schon durch den Geschmack und an einem eigenen Gefühl an den Zähnen, wie es durch diese Säuren erregt wird, entdecken. Schwefelsäure entdeckt man vermittelst eines Barytsalzes, womit solcher Essig einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag giebt; Salpetersäure durch einige Tropfen Indigblau-Schwefelsäure, welche dadurch sogleich ibre blaue Farbe verliert und gelb wird; und Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd, womit ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag entsteht. Hierbei ist zu bemerken, daß der Essig nicht selten Weinstein enthält; aber der dadurch mit Baryt- oder Silbersalzen gebildete Niederschlag wird von Säuren aufgelöst. - Auch soll der Essig zuweilen mit scharfen Pflanzenstoffen, wie Capsicum annuum, Daphne Mezereum u. dgl., verfälscht werden; wird solcher Essig mit Alkali genan gesättigt, so erkennt man sogleich den scharfen Geschmack von solchen fremden Beimischungen.

Um den Essig von den fremden Stoffen zu befreien, welche er noch außer Essigsäure enthält, wird er in kupfernen Gefäßen mit zinnerner Kühlgeräthschaft der Destillation unterworfen. Da die Essigsäure weniger flüchtig ist, als das Wasser, so geht anfangs fast nur dieses über. Von dem zuerst übergehenden bewahrt man ungefähr  $\frac{1}{4}$  vom Volum des Essigs nicht auf, und von dem darauf kommenden fängt man so lange auf, als es noch nicht brenzlich wird. Gegen das Ende der Operation bleibt eine sehr saure, extraktförmige Masse (Sapo aceti) zurück, welche leicht brenzlich wird \*). Um diess zu vermeiden, schreibt man vor, den Essig in der Destillirblase mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts gut ausgebrannter Laubholzkohle zu mengen. Ist das Destillat dessen ungeachtet brenzlich geworden, so läßt sich diess durch ein wenig Blutlaugenkohle wegnehmen.

Destillirter Essig ist farblos, hat aber nicht den reinen, frischen, sauren Geruch und Geschmack des undestillirten. Die Ursache davon ist, daß der Essig ein wenig Essigäther enthält, welcher zu Anfang der Destillation mit dem Wasser, welches weggegossen wird, entweicht, und außerdem folgt dem Destillat ein eigener, noch nicht untersuchter flüchtiger Stoff, welcher hauptsächlich die Ursache des Beigeschmacks ist, und der beim Sättigen der Säure mit Alkali und Abdampfen allmählich von der Luft zerstört wird, und die Auflösung zuerst gelb und hernach braun färbt.

Lampensäure. Bei Davy's Lampe ohne Flamme, deren schon pag. 977. erwähnt wurde, glüht ein spiralförmig gewundener Platindrath über dem Docht einer Spirituslampe, und dieses Glühen beruht auf einer Oxydation der Bestandtheile des Alkohols, indem sich theils Kohlensäure und Wasser, theils auch noch eine andere Säure bildet, welche dem vom Platindrath aufsteigenden Dunst einen eigenen, unangenehmen, sauren Geruch ertheilt. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn Platin durch Aetherdämpfe glübend erhalten wird. Außer durch Platin, kann sie, nach Döbereiner, auch durch Braunstein, metallisches Nickel und Kobalt (letztere durch Glühen ihrer oxalsauren Salze reducirt), durch Kobalt- und Nickeloxyd, Zinnoxyd und Uranoxyd erhalten werden, wenn man in einem passenden Gefäß trocknen und reinen Sand mit wasserfreiem Alkohol durchfeuchtet, und jene, zuvor etwas erhitzte Stoffe darauf streut. Sie werden sogleich glühend,

<sup>\*)</sup> Bei der Bereitung des destillirten Essigs im Großen, z. B. zum Behuf der Bleiweißfabrikation, sammelt man diese saure Masse, mischt sie mit ihrem halben Volum Wasser und destillirt sie noch einmal.

#### Lampensäure.

und die Bildung von sauren Dämpfen fährt so lange fort, als noch etwas Alkohol übrig ist. Selbst wenn der Docht einer Spirituslampe an dem einen Ende verkohlt und darauf, nachdem die Lampe mit wasserfreiem Alkohol gefüllt ist, angezündet und die Flamme wieder ausgelöscht wird, sobald das kohlige Ende glüht, fährt dieses, unter Entwickelung von sauren Dämpfen, zu glühen fort \*).

Dieser saure Dampf ist von Daniell condensirt, gesammelt und untersucht worden; die erhaltene Flüssigkeit erklärte er für eine eigene Säure, die er Lampensäure nannte \*\*); aber später zeigte er, daß sie eine Verbindung von Essigsäure mit Bestandtheilen vom Alkohol sei, welche sich nicht davon trennen lassen, sondern mit in die Salze übergehen, gerade so, wie wir es bei der Weinschwefelsäure gesehen haben.

Man erhält die Lampensäure, wenn man eine solche glühende Lampe unter einen kleinen gläsernen Helm stellt, worin sich die Verbrennungs-Producte condensiren. Die condensirte Flüssigkeit wird gelinde erhitzt, bis aller Alkohol und Aether, die darin enthalten sein könnten, abge-Die so noch mit Wasser verdünnte Säure dunstet ist. bildet eine farblose Flüssigkeit von saurem, stechendem Geruch, welcher, wenn er von der erwärmten Säure aufsteigt, Augen und Nase stark reitzt; sie hat einen eigenen, scharf sauren und brennenden Geschmack, und 1,015 Diese Säure besitzt in hohem Grade respec. Gewicht. ducirende Eigenschaften: in einer neutralen Platinauflösung reducirt sie das Metall mit so heftiger Gasentwickelung, daß die Masse leicht überkocht; aus Goldauflösung reducirt sie Gold; Quecksilberoxydsalze reducirt sie zu Oxydulsalzen, und aus Silbersalzen schlägt sie das Silber beim Erhitzen metallisch nieder. Sie wird von concen-

<sup>\*)</sup> Auch wird diese Säure in großer Menge erzeugt, wenn man Alkohol tropfenweise auf glühende Kohlen fallen läßt. Durch ein großes Stück Platinschwamm, das man über einem breiten Docht einer Spiritusflamme glühen läßt, wird man wohl diese Säure in der größten Menge bereiten können. W.

<sup>••)</sup> Sie ist auch Aethersäure genaunt worden.

trirter Schwefelsäure geschwärzt, welche viel einer schwarzen Substanz abscheidet; mit Salpetersäure giebt sie Oxalsäure, und von Mangansuperoxyd wird sie mit Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt.

Daniell fand die Lampensäure zusammengesetzt aus Kohlenstoff 40,7, Wasserstoff 13,4 und Sauerstoff 45,9. Ihre Sättigungscapacität ist 15,83. Da dieselbe der der Essigsäure sehr nahe kommt, so wurde er veranlaßt zu untersuchen, ob nicht diese Säure Essigsäure in Verbindung mit einem fremden Stoff enthalte; aber es wollte niemals glücken, weder letzteren, noch reine Essigsäure abzuscheiden. Zufälligerweise bekam er, als er Lampensäure von Salpeteräther sammelte, außer einer Portion Aüssiger Säure, in dem Helme auch eine harzartige, gelbe, zähe, in Wasser und in Alkchol lösliche, in Aether wenig lösliche Substanz sublimirt, die leicht entzündlich war und mit Knistern verbrannte. In Wasser aufgelöst und mit Auflösungen von Gold, Platin, Silber und Quecksilber vermischt, brachte sie ganz dieselben eigenthümlichen Reductions - Erscheinungen der Lampensäure hervor. Aus der bei derselben Gelegenheit condensirten Lampensäure konnte durch Sättigung mit Alkali dieselbe Substanz abgeschieden werden, zum Beweise, daß die Säure eine Portion mehr, als sie chemisch gebunden hielt, von dieser Substanz aufgelöst hatte. Dieselbe enthielt indessen Ammoniak, welches beim Erhitzen zum Theil entwich und sich dabei durch den Geruch und die Reaction auf Lackmus verrieth. Es sieht hiernach aus, als vereinige sich dieselbe bei Anwendung von Alkohol und gewöhnlichem Aether nur mit Essigsäure, aber bei Anwendung von Salpeteräther zugleich mit Ammoniak, oder wenigstens dessen Bestandtheilen. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd zeigte sie sich zusammengesetzt aus Kohlenstoff 43,34, Stickstoff 28,29 and Wasserstoff 22,37, oder aus 1 Atom Ammoniak und 4 At. Kohlenwasserstoff im Minimum. Um die Natur der Lampensäure außer allen Zweifel zu setzen, wäre es noch nöthig gewesen, aus Essigsäure und jener Substanz Lampensäure hervorzubringen, was nicht geschah.

1073

Die lampensauren Salze erhält man durch Außisung von kohlensauren Basen in Lampensäure. Sie haben einen eigenen stechenden Geschmack, brennen anfang, wie die weinschwefelsauren Salze, mit Flamme und verglimmen dann wie Kohle. Stärkere Säuren treiben daraus die Lampensäure unverändert aus. Das Kalisali schießt schwierig in farblosen, prismatischen Krystallen an, die in der Luft feucht werden. Das Natronsalz schiels noch schwerer an und ist zerfliefslicher als das Kalisab. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen braun md verflüchtigt sich noch unter + 100°, wobei es wie verbrennende Thierstoffe riecht. Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln. die in der Luft feucht werden. Das Kalksalz ist zerfließlich. Das Talkerdesalz hat einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack. Das Bleioxydsalz schießt in farblosen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Eisenoxydsalze werden von lampensaurem Alkali blutroth gefärbt. Das Kupferoxydsalz ist mit blauer Farbe in Wasser auflöslich und giebt blaue rhomboëdrische Krystalle. Die Auflösung setzt beim Kochen viel von einem rothen Niederschlag ab. Quecksilberoxyd zersetzt die Lampensäure und giebt essigsaures Oxydul. Silberoxyd wird in geringer Menge und mit grünlicher Farbe aufgelöst; beim Erwärmen fält metallisches Silber nieder.

Nancysäure (Acide nanceique) \*). So hat Braconnot eine Säure genannt, welche bei der Essiggähung verschiedener Pflanzenstoffe zugleich mit der Essigsäure entsteht. Sie bildet sich in einem sauer werdenden Gemenge von Reismehl und Wasser, in sauer gewordenem Saft von Runkelrüben, in sauer gewordenen gekochten Erbsen und Bohnen, in einem Gemenge von Hefe, Mehl

1074

Ì.

<sup>•)</sup> Dieser Name ist, aus einem verkehrten Nomenclaturprincip, von Braconnot's Wohnort, Nancy, abgeleitet, Thomson neant diese Säure Acide zumique, Hefesäure, Diefs ist indessen auch nicht richtig, da es sich nicht beweisen läfst, dafs sie aus der Hefe gebildet wird. Ich habe daher den von dem Eatdecker gegebenen Namen beibehalten.

ł

ł

ĩ

1

Ľ

L

ż

ì

r

ŧ

į.

und Wasser, wenn es sich säuert, überhaupt, nach Braconnot's Meinung, bei den meisten Essiggährungen. Um diese Säure zu erhalten, dampft man den Essig bei gelinder Wärme, und zuletzt im Wasserbad ab, bis ein Extrakt übrig ist. Der größte Theil der Essigsäure verflüchtigt sich mit dem Wasser. Das saure Extrakt wird mit Wasser verdünnt, und die freie Sänre mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft, wobei das Zinksalz krystallisirt. Es wird umkrystallisirt, dann in Wasser aufgelöst, durch Barythydrat zersetzt, filtrirt, und das Barytsalz genau mit der zur Ausfällung der Baryterde nothwendigen Menge Schwefelsäure versetzt, worauf man filtrirt und die noch verdünnte Nancysäure bis zur Syrupdicke abdampft. Man erhält sie nicht krystallisirt, sondern sie bildet einen fast farblosen Syrup von scharf saurem Geschmack. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei der Destillation zersetzt, giebt dabei saures Wasser, brenzliches Oel und brennbare Gase, aber kein Ammoniak. Sie bildet eigenthümliche Salze. Weder das Kali- noch das Natronsalz sind krystallisirbar, beide werden in der Luft feucht. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen sauer und schiefst dann in Parallelepipeden an. Das Barytsalz sieht wie ein Gummi aus und wird in der Luft nicht feucht. Das Strontiansalz schießt in feinen körnigen Krystallen an und ist in 8 Th. Wassers von + 19° auflöslich. Das Kalksalz eben so, und bedarf zur Auflösung 21 Th. Wassers. Auch das Talkerdesalz schießt in Körnern an, die in der Luft unveränderlich sind und 25 Th. Wassers zur Auflosung bedürfen. Das Thonerdesalz trocknet zu einem Gummi ein. Das Manganoxydulsalz schießt in tetraédrischen Krystallen an, und ist in 12 Th. Wassers von + 15° auflöslich. Des Zinkoxydsalz krystallisirt in rechtwinkligen, vierseitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen an, und bedarf sein 50 faches Gewicht Wassers von + 19° zur Auflösung. Das Eisenoxydulsalz schießt in vierseitigen Nadeln an, ist in Wasser schwerlöslich und in der Luft unveränderlich. Das Eisen-

# Kleistersäure.

oxydsalz ist farblos, krystallisirt aber nicht. Das Kobaltoxydsalz schiefst in unregelmäßigen, rosenfarbenen, nadelförmigen Krystallen an, und bedarf  $38\frac{1}{2}$  Th. Wassers von  $+19^{\circ}$  zur Auflösung. Das Nickeloxydsalz ist smaragdgrün, unregelmäßig krystallisirt und in 30 Th. Wassers auflöslich. Das Bleioxydsalz trocknet zu einem, in der Luft nicht feucht werdenden Gummi ein. Das Zinnoxydulsalz schiefst in länglichen, keilförmigen Octaëdern an. Das Kupferoxydsalz krystallisirt. Das Quecksilberoxydulsalz ist in Wasser sehr leichtauflöslich und krystallisirt. Das Silberoxydsalz schiefst in seidenglänzenden Nadeln an, und braucht 20 Th. Wassers von  $+19^{\circ}$  zur Auflösung.

Man hat diese Säure mit der Milchsäure verglichen, aber die meisten ihrer Salze verhalten sich verschieden von denen der Milchsäure. Es ist indessen sehr möglich, daß diese Säure, gleich wie die Lampensäure, eine Verbindung von Essigsäure mit einem anderen, stickstofffreien Pflanzenstoff sei, welcher von der Säure nicht durch Basen getrennt werden kann, weil er in die Salze mit übergeht.

Kleistersäure. In sauer gewordenem Kleister von gekochter Stärke hat Chevreul eine eigene flüchtige Säure entdeckt, welche die Ursache des unangenehmen Geruchs des Kleisters, des Geruchs neugebundener Bücher, Spielkarten u. dgl. ist. Diese Säure, welche durch den Säuerungsprozels des Kleisters in der Luft hervorgebracht zn sein scheint, ist indessen von Chevreul noch nicht so ausführlich beschrieben worden, daß ich hier etwas Näheres darüber anführen könnte. Saurer Kleister enthält dabei noch Nancysäure.

#### C. Fäulnifs.

Der letzte Zustand von Gährung, oder von freiwilliger Verwandelung der Pflanzenstoffe, wird Fäulniß genannt. Ihre Erscheinungen und Producte sind weit mannigfaltiger, als die der vorhergehenden, aber auch weit weniger untersucht und gekannt. Die Pflanzenstoffe sind im Allgemeinen zu dieser Verwandelung ungleich geneigt. Die stärkeren Pflanzensäuren, die vegetabilischen Salzbasen, die Harze, die fetten und flüchtigen Oele, gehen nicht in Fäulnifs über; dagegen geschieht diels rasch mit solchen, welche, außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zugleich noch Stickstoff und Schwefel enthalten. - Durch Trocknen wird die Fäulniß verhindert, und obgleich feste und unlösliche Stoffe allmählich in der Luft zerstört werden, so geschieht diels doch nicht, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt sind; und alle leichtfaulenden Stoffe, wie z. B. Pflanzeneiweils und Pflanzenleim, können noch so lange aufbewahrt werden, wenn sie zuvor ausgetrocknet wurden \*). Zur Fäulnifs ist also Wasser, d. h. Durchtränkung des Pflanzenstoffs mit Feuchtigkeit, nothwendig. Aber die Gegenwart des Wassers ist noch nicht genug; ohne Zutritt des Sauerstoffgases der Luft geht die Fäulniß entweder gar nicht vor sich, oder so langsam, daß sie gehemmt zu sein scheint. Darauf beruht die sogenannte Appert'sche Methode, Pflanzenstoffe lange frisch zu erhalten. Er füllt z. B. eine gläserne Flasche völlig mit frischen grünen Erbsen an, verkorkt sie luftdicht, überbindet und verharzt den Kork und stellt darauf die Flasche in einen Topf mit Wasser, welches bis zum Kochen erhitzt wird. Während dieser Erwärmung verzehren die eingeschlossenen Erbsen den Sauerstoff der Luft in der Flasche, welcher nun nicht wieder von anßen ersetzt werden kann; solche Erbsen erhalten sich nun unverändert das ganze Jahr hindurch; hält aber der Kork nicht dicht. kann Luft eindringen und sich umwechseln, so gehen sie bald in stinkende Fäulniß über. Auf gleiche Weise können sowohl Pflanzen- als Thierstoffe verwahrt werden. wenn man sie in luftdichte Gefäße einschließt und dann

<sup>\*)</sup> Man nimmt an, dafs die Aufbewahrung organischer Stoffe in Alkohol, oder durch Einsalzen und Einzuckern, ebenfalls auf einer Art von Trocknung beruhe. Man stellt sich nämlich vor, dafs, nachdem das Wasser, womit der organische Stoff durchdrungen ist, mit Alkohol, Salz oder Zucker vermischt worden, dasselbe dadurch das Vermögen verloren habe, zur Fäulgifs mitzuwirken.

# Fäulnifs.

langsam bis zu + 100° erhitzt, während dessen der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft durch einen Prozefs verzehrt wird, welcher noch keine anfangende Fäulniß ist, und worauf diese Sabstanzen nur von Stickgas und neugebildetem Kohlensäuregas umgeben sind \*). - Wasser und Luft sind also Hauptbedingungen zum rascheren Fortschreiten der Fäulniß; aber ihr Einfluß muß durch Wärme unterstützt werden, denn unter 0°, wo das Wasser zu Eis erstarrt ist, findet keine Veränderung statt. Wir haben antediluvianische Thiere in Eisberge eingeschlossen gesehen, bei deren Aufthauung sie in noch ungefaultem Zustande herauskamen, nach einem wenigstens 6000 jährigen Verweilen im Eise. Auch noch bei einigen Graden über 0° erhalten sich die organischen Stoffe ziemlich gut; bei + 6° bis 7° fangen die Zerstörungs-Erscheinungen nach einiger Zeit sich zu zeigen an, bei + 15° bis + 18° treten sie schnell ein, und zwischen + 20° und 30° kommen und schreiten sie mit großer Schnelligkeit fort. -Einmal eingetreten, breitet sich die Fäulniß aus, gleichsam als beruhte auch sie auf einem Vermögen ihrer Producte, einen ähnlichen Prozefs erregen zu können, als worunter sie gebildet wurden.

Wenn organische Stoffe in offener Luft faulen, so absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft, den sie indessen selten behalten, sondern sie verwandeln ihn in ein gleiches Volum Kohlensäuregas. Kann die Luft nicht alle Punkte des faulenden organischen Stoffs berühren, so zeigen sich auf der Oberfläche andere Erscheinungen, als im Innern der Masse. Da wo die Luft vollkommen die Materie berührt, wird Alles oxydirt, der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser, der Stickstoff zu Salpetersäure; kommt aber der Sauerstoff mit der faulenden

<sup>\*)</sup> Eine ähnliche, wiewohl weniger sichere, Verwahrungsmethode ist die, daß man Pflanzenstoffe in geschmolzene Batter oder in Oel legt, wodurch die Luft abgehalten wird. Im J. 1826 fand man bei den Ausgrabungen zu Pompeji einige Flaschen voll Oliven, die in Oel aufbewahrt und noch sehr gut erhalten waren, obgleich das Oel ranzig geworden und in fette Säuren übergegangen war.

Materie entweder gar nicht oder nur unzureichend in Berührung, so vereinigt sich der Wasserstoff mit den übrigen Bestandtheilen, d. h. mit Kohlenstoff, mit Stickstoff, mit Schwefel und Phosphor, wobei sich vielleicht auch zuweilen der Wasserstoff aus zersetztem Wasser entwickelt, und durch die Vermischung dieser Wasserstoff-Verbindungen und Abdunstung von dem faulenden Körper entsteht der so widerliche üble Geruch der in Fäulnifs begriffenen Materien. Die Pflanzenstoffe, welche bloßs Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, werden ohne besonders üblen Geruch zerstört, die stickstoffhaltigen aber riechen bedeutend, und kommt hierzu bei gewissen noch ein geringer Schwefel- oder Phosphor-Gehalt, so ist die Ausdunstung des faulenden Körpers nicht mehr zu ertragen. Wir haben noch keine speciellere Untersuchungen über die dabei vorgehenden chemischen Veränderungen und die dadurch gebildeten Producte.

Werden feuchte Pflanzenstoffe in Haufen zusammengelegt, so stellt sich, bei warmer Witterung, zwischen ihren Bestandtheilen eine Wechselwirkung ein, wodurch die Temperatur erhöht wird, Wasser als dicker Dampf verdunstet und die Masse zuletzt so heiß wird, dass sie sich entzündet und brennt. Der Anfang dieses Prozesses, so wie auch sein Forrgang bis zum Augenblick des anfangenden Glühens, gehört ganz bestimmt der Fäulnis an, aber welche die dabei stattfindenden chemischen Veränderungen sind, die so rasch vorschreiten, daß sich die Temperatur bis zu einem solchen Grad erhöhen kann, ist unbekannt. Hierher gehört die nicht seltene Erscheinung, daß Heu, wenn es noch feucht in die Scheune gebracht wird, sich erwärmt und einen eigenen Geruch annimmt, und sich selbst bald entzündet, wenn es nicht sogleich ausgebreitet und getrocknet wird.

Organische Stoffe, mit Wasser übergossen und davon bedeckt, faulen ebenfalls, aber unter anderen Erscheinungen, als in der Luft. Sehr oft beginnt dieser Faulungs-Prozels mit Erzeugung von microscopischen, sich bewegenden, lebenden Wesen, die man Infusionsthierchen

# Fäulnifs.

nennt, und die zu Anfang der Fäulniß eine Zeit lang in verschiedenen Generationen sich auf einander folgen, sterben und verschwinden, während ihre Bestandtheile an der Erscheinungen der Fäulnis Theil haben. Die im Wasse faulenden Pflanzenstoffe werden vom Wasser extrahirt, ihre auflöslichen Stoffe an der Oberfläche des Wassen durch Berührung mit der Luft zerstört, indem sie, so lange das Wasser noch etwas davon aufgelöst enthält, den aus der Luft in das Wasser gedrungenen Sauerstoff wegnebmen; das Unlösliche wird dadurch vor der Zerstörung, wobei die Luft mitwirkend ist, bewahrt, aber allmählich werden die aufgelösten Stoffe zerstört, es dringt Sauerstoffgas in das Wasser ein, und es fängt nun die Zerstörung des Unaufgelösten an. Indessen geht diese nur sehr langsam, und wenn sich größere Massen von Pflanzenstoffen, die sonst faulen können, auf dem Boden von Wasser zusammengehäuft befinden, ohne von der Luft berührt zu werden, so können sie Jahrtausenden widerstehen, ohne so zerstört zu werden, daß sie nicht noch hinsichtlich ihres Ursprunges erkennbar wären.

Noch eine dritte Art von Fäulniß, nehmen wir an, habe stattgefunden bei den Ueberresten einer vergangenen organischen Welt, die wir unter der Erde in den Braunkohlen, Steinkohlen und ähnlichen Gebilden finden. Die Untersuchung derselben hat uns überzeugt, daß die Ordnung der Dinge auf unserem Erdkörper nicht immer so gewesen sei, wie wir sie jetzt finden. Es ist wahrscheinlich geworden, dass unsere Erde in vorigen, längst ver-Hossenen Zeiten viel wärmer gewesen sei, als sie jetzt ist, und zwar durch eine ihr angehörende Wärme, die sie nach und nach durch Radiation verloren hat: daß sie in diesen Zeiten mit Pflanzen bewachsen war, deren entsprechende Arten heut zu Tag nur noch in den wärmsten Zonen gedeihen, und von Thieren belebt, die nun ganzlich ausgestorben sind. Ferner ist es, so weit es dieser Gegenstand erlaubt, erwiesen worden, daß diese herrlichen Vegetationen durch gewaltsame Catastrophen in die Erde versenkt worden sind, von deren Geschichte wir

2

I

:

í

nichts wissen, und deren Ursachen wir nicht mehr vermuthungsweise aufsuchen können; eine Masse von Erde, vielleicht mit Wasser gemengt, wurde über dieselben gestürzt, und bedeckte sie mit den ungeheuren Erdschichten, unter denen wir sie nun wieder finden. Wir glauben ferner aus diesen Untersuchungen zu finden, daß, nachdem nach solchen Ereignissen neue und veränderte organische Wesen, vorzüglich Pflanzen, die neue Erdoberfläche bedeckten, diese Catastrophen sich wiederholt, und auch jene bedeckt haben. So haben wir unter den Erdschichten in ungleicher Tiefe unter einander verschieden beschaffene Ueberreste von organischen Körpern gefunden, die in verschiedenen Zeitaltern vergangen zu sein scheinen, und die also verschieden lange in der Erde verweilt haben, und wahrscheinlich auch bei verschiedenen Temperaturen verschüttet worden sind. Diese organischen Körper findet man nun in einem ganz anderen Zustand, als worin sie sich bei ihrer Verschüttung befanden, obgleich manche davon noch so gut ihre äußeren Formen behalten haben, daß wir einen richtigen Begriff von ihrem vorigen Aussehen haben, und daß wir die Ordnungen und Geschlechter von Pflanzen bestimmen können, zu denen sie gehörten.

Die Veränderungen, welche sie erlitten haben, könnte man als eine Fäulniß betrachten, die aber unter ganz eigenen Umständen vor sich ging, bei fast vollkommnem Ausschluß der Luft, bei einer Jahrtausende langsam fortgehenden Dauer und unter einem ungeheuren Druck, der sich der Entwickelung gasförmiger Stoffe widersetzte, welche man dabei dessen ungeachtet in Spalten und Höhlungen jener Massen zusammengepreßt findet; und kommt man daher z. B. beim Ausbrechen der Steinkohlen einem solchen Behälter so nahe, daß er durch eine Spalte mit der Grube in Gemeinschaft kommt, so strömt das Gas aus und kann, ehe es sich mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hat, Monate lang mit einer solchen Heftigkeit auszuströmen fortfahren, daß es die Luft in der Grube explodirend macht; dieses Gas ist dann gewöhnlich

### Fäulnifs.

Kohlenwasserstoffgas mit dem geringsten Kohlengehalt, CH<sup>4</sup>. Die bei dieser Art von langsamer Fäulniß stattgefundenen Erscheinungen sind im Uebrigen unbekannt. Wir können nur die davon übrig gebliebenen Producte kennen lernen.

Wiewohl die Fäulniß unter allen diesen verschiedenen Umständen in Hervorbringung neuer Producte besteht, die sich nachher in andere trennen und damit fortfahren, bis zuletzt nur binäre oder unorganische Verbindungen übrig sind, so haben wir doch keine chemische Kenntniß von diesen auf einander folgenden Producten, sondern Alles, was bis jetzt untersucht wurde, bezieht sich nur auf die letzten Producte, die sich am längsten erhalten und am langsamsten in binäre übergehen.

Ich will diese Producte nach den Umständen, unter denen sie sich gebildet haben, in Producte der Fäulniß 1) über der Erde, 2) im Wasser, und 3) in der Tiefe der Erde, eintheilen.

1. Producte von der Fäulnifs über der Erde.

Die auf der Erde faulenden Pflanzenstoffe lassen zuletzt eine schwarzbraune, pulverförmige Masse zurück, die man Dammerde, Humus (Terreau) nennt.

Die ganze vegetabilische Natur, die nach beendigter Vegetation mit dem Winter ausgeht, wird allmählich in Humus verwandelt, welcher sich mit der Erde, worauf die Pflanze stand, mengt, woher es kommt, daß die äußerste Oberfläche der Erde ein bis mehrere Procent Humus enthält, welcher die Nahrung für die zukünftige Vegetation ausmacht. So wie der Humus in der Erde vorkommt, ist er häufig mit Producten einer noch nicht so weit vorgeschrittenen Fäulniß, selbst mit Pflanzentheilen mit unverändert erhaltener Gestalt, wie vorzüglich einer Menge feiner Wurzeln, gemengt. Untersucht man daher den Humus, so wie er in einer bewachsenen Erde sich findet, so bekommt man eine mehr gemengte Masse, aus der sich aber immer die characterisirenden Bestandtheile des Humus abscheiden lassen.

1082

Bei

Bei der Umwandelung der Pflanzenstoffe in Humus wird der erste Theil ihrer Masse eine schwarzbraune Substanz, welche alle Charactere vom Absatz der Extrakte zeigt, nachdem man daraus den unveränderten Theil vom Extrakt, den der Absatz mit sich fällt, abgeschieden hat. Die in dem Pflanzenstoff enthaltenen Salze mit organischen Säuren werden so zerstört, daß die Bestandtheile der Säure in Kohlensäure und Wasser übergehen, und die Base sich mit dem eben erwähnten absatzähnlichen Stoff aus dem Humus verbindet. Salze mit unorganischen Säuren erhalten sich, wenn sie nicht auflöslich sind und vom Regen weggespült werden. Außerdem enthält der Humus einen in Wasser schwerlöslichen, dasselbe gelb färbenden, und einen kohlenartigen, ganz unauflöslichen Stoff, welcher ein Product von der weiter vorgeschrittenen Zerstörung der übrigen Bestandtheile zu sein scheint.

Um ein reines Beispiel von einer vollendeten vegetabilischen Humusbildung zu geben, will ich eine von Braconnot angestellte Untersuchung über Getreide anführen, das, vielleicht Jahrhunderte lang, in einem feuchten Gewölbe liegend, vergessen war, dessen Zugänge mit Erde verschüttet waren, und dessen Existenz man vergessen hatte, bis es durch Zufall wieder aufgefunden wurde. Diese Getreidekörner hatten zwar ihre Gestalt und den Glanz des äusseren Oberhäutchens beibehalten, aber sie waren schwarz und zerfielen bei dem gelindesten Druck zu einem schwarzen Pulver. Wasser, damit gekocht, färbte sich gelb, und hinterliefs nach dem Eintrocknen eine braungelbe Salzmasse. die beim Erhitzen mit Detonation abbrannte und die, außer dem eben erwähnten in Wasser löslichen Stoff, noch salpetersaures Kali, salpetersauren Kalk und etwas Chlorkalium und Chlorcalcium enthielt. Diese salpetersauren Salze hatten sich durch Oxydation des Stickstoffs im Pflanzenleim und Eiweiß, und Vereinigung der Salpetersäure mit diesen, zuvor an Pflanzenstoffe gebundenen Basen gebildet. Diese in Wasser lösliche Masse betrug, mit Salzen und Allem, nicht mehr als 14 Proc. vom Gewicht des schwarzen Getreides. Als der im Wasser un-III. 69

### Homosextrakt.

lösliche Theil mit Alkohol ausgekocht wurde, nahm dieser eine geringe Spur einer braunen Substanz auf, dis nach der Verdunstung des Alkohols zurückblieb und die Consistenz von Wachs hatte. Die mit Wasser und Alkohol ausgekochte Masse wurde mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali gelinde erhitzt, die sich davon schwarzbraun färbte und sättigte, und diese Bellandlung wurde so lange fortgesetzt, als frische Kalilauge noch etwas aufnahm. Aus der Auflösung wurde diese Substans durch Säuren gefällt. Es war der eben erwähnte, dem Extraktabsatz analoge Stoff in jenem Humus, und betrug 264 Proc. Der im Alkali unlösliche Theil behielt noch Mit verdünnter Salzsäure behandelt, dasselbe Ansehen. zog diese eine Portion Kalkerde, Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk aus. Darauf löste Kali wieder eine ganz große Portion des absatzartigen Stoffs auf, der demnach mit Kalkerde verbunden war und in dieser Verbindung sich nicht vom Kali abscheiden liefs. Die Kalkerde-Verbindung betrug 42 Proc. Die übrigen 30 Proc. wares eine schwarze, in diesem Lösungsmittel unlösliche, kohlenartige Materie.

Behandelt man auf gleiche Weise Ackererde, so be kommt man ähnliche Resultate, dabei aber das unorgenische Erdpulver eingemengt, nicht aber die löslichen Salze, welche vom Regen gewöhnlich aus der Erde weggespült werden.

Zur Beschreibung dieser Bestandtheile des Humus sind besondere Benennungen nöthig. Ich werde daher den im Wasser löslichen Stoff Humusextrakt, den absatzähnlichen Stoff, der die Hauptmasse des Humus ausmacht, Moder, und den in Wasser, Alkohol, Alkali und Säures unlöslichen, kohlenartigen Stoff Humuskohle nennen.

Das Humusextrakt erhält man durch Auslaugen des Humus mit kaltem Wasser, welches sich davon gelb färbt und nach dem Abdampfen ein gelbes, bitter schmeckendes Extrakt hinterläßt, welches beim Wiederauflösen Extraktabsatz (Moder) absetzt. Wird diese Auflösung in der Luft langsam verdunsten gelassen, so bekommt sie eine unlösliche Haut, und bei einer gewissen Concentration trübt sich die Flüssigkeit, gerade wie ein Extrakt. Die Auflösung wird von Zinnoxydul- und Bleioxyd-Salzen gefällt, und die Flüssigkeit wird dabei farblos. Sie soll, nach Korte, auch von Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Dieser Extraktivstoff ist in einem großen Theil von Quellund Brunnenwasser enthalten, aus denen man ihn durch Abdampfen erhält, indem er den Rückstand gelb oder gelbbraun färbt. Das Wasser der Heilquelle von Porla in Ostgothland enthält so viel, daß es davon gelb gefärbt ist, Wenn sich der Eisengehalt des Wassers auf Kosten der Luft oxydirt, so schlägt sich das Humusextrakt mit dem Eisenoxyd nieder und das Wasser wird farblos.

Moder. Diese Substanz hat mehrere Namen bekommen. Braconnot nannte sie Ulmin, aus Gründen, die ich schon bei Beschreibung der Bestandtheile der Ulmenrinde pag. 804. entwickelt und verworfen habe. Döbereiner und Sprengel nennen dieselbe Humussäure, weil sie sich mit Alkalien und Erden verbindet: aber aus demselben Grunde könnte man mit dem Namen Säure mehr als die Hälfte der Pflanzenstoffe belegen. - Außer in der Dammerde, findet sich dieser Stoff auch im Ruß, und bildet sich, nach Braconnot, bei Behandlung von Sägespähnen mit kaustischem Kali (pag. 605.), bei Auflösung von Gulseisen in Salpetersäure oder Königswasser (p. 146.), und in diesen Fällen immer gemengt mit Humusextrakt. Es ist fast nicht möglich, den Moder isolirt zu erhalten. In der Natur kommt er zum Theil mit Basen gesättigt vor, und sucht man diese durch eine Säure wegzunehmen, so verbindet er sich theils mit dem Ueberschuls der Säure, theils bekommt er selbst die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Der Moder hat alle Charactere vom Extraktabsatz, und bildet sich auch wirklich als Absatz durch Einfluß der Luft auf aufgelöstes Humusextrakt. In seinem natürlichen Zustand reagirt er weder als Säure noch als Alkali, und läßt die Lackmustinctur unverändert. Er löst sich wenig in Wasser auf, welches sich dadurch blaßgelb färbt, höchst unbedeutend in Alkohol, und gar

69 \*

nicht in Aether. Erhitzt entzündet er sich, brennt zuerst mit Flamme und verglimmt dann wie Zunder, unter Verbreitung eines eigenthümlich riechenden, dem von brennendem Torf nicht unähnlichen Geruches. Bei der trocknen Destillation wird er zersetzt, giebt sein halbes Gewicht metallisch-glänzender Kohle, brenzliches Oel, saures Wasser, mit Essigsäure und bisweilen Ammoniak, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und eine geringe Menge Kohlensäuregas. Wird der Moder in Wasser aufgeschlämmt, durch welches man Chlorgas leitet, so wird er gebleicht. und es schlägt sich ein weißer, harzartiger Körper nieder. Jod ist ganz ohne Wirkung darauf. Wird eine Auflösung von Moder in Alkali mit einer Säure vermischt, so wird er niedergeschlagen. Wird nicht der ganze Gehalt davon gefällt, so behält der niedergeschlagene Theil eine kleine Menge der Base in Verbindung, und hinterläßt beim Verbrennen eine kleine Quantität alkalischer Asche. Wird dagegen Säure im Ueberschuß zugesetzt, so wird die Flüssigkeit farblos und der gefällte Moder reagirt dann auf Lackmuspapier stark sauer, welche Eigenschaft nicht mehr durch Wasser weggenommen werden kann. So lange die durchgehende Flüssigkeit freie Säure enthält, ist sie farblos, dann aber fängt sie an sich zu färben, und zuletzt nimmt sie bis zu ? Proc. ihres Gewichts von der gefällten Masse auf. Diese sauren Eigenschaften gehören zum Theil dem Moder an, und sind dann eine Folge der vorhergehenden Wirkung des Alkali's, theils entstehen sie in Folge einer Verbindung mit der fällenden Säure. Nach Einhof findet letzteres statt, und die Säure kann nicht anders, als durch eine Basis weggenommen werden. Sprengel dagegen behauptet, dass er durch anhaltendes Auswaschen den Moder von der Salzsäure, womit er gefällt war, befreit habe, was er dadurch erwiesen zu haben glaubt, daß der ausgewaschene Moder, mit etwas salpetersaurem Silberoxyd vermischt, zur Trockne abgedampft und verbrannt, kein Chlorsilber hinterließ, als der Rückstand in Salpetersäure aufgelöst wurde; da aber Chloralber, wie andere Silbersalze, von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen

Substanzen, ja selbst von Kohle, wenn sich zugleich Wasser entwickelt, reducirt wird, so beweist dieses Resultat nichts. Inzwischen sind die Eigenschaften des gefällten Moders im Allgemeinen, wie die des unveränderten Moders, beschrieben worden. Der sauer reagirende Moder ist sich gleich, wenn er auch mit verschiedenen Säuren von einer Basis geschieden worden ist. Seine gesättigte Auflösung in Wasser ist gelbbraun, und die Verbindung wird wieder von freier Säure, jedoch nicht von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gefällt. Auf ein Filtrum gebracht, bildet er eine gelatinöse Masse, von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, und beim Trocknen schrumpft er stark zusammen, indem er Klumpen von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, mit glasigem Bruch, bildet, welche nach völligem Austrocknen nicht mehr von Wasser aufgenommen werden. Die Auflösung von saurem Moder in Wasser wird von Bleioxyd-, Zinnoxydulund Eisenoxyd-Salzen gefällt; sie wird nicht gefällt von Leim, Eiweiß, Stärke, Gummi oder Gerbstoff, auch trübt sie nicht die Seifenauflösung. Nach Braconnot wird sie von einem Gemenge von Leimsolution mit Galläpfelsäure gefällt. Saurer Moder wird schwer und unvollständig von Alkohol aufgelöst. Die Auflösung röthet Lackmus, was nicht der ungelöste, aber in Alkali lösliche Theil thut. Von osncentrirten Säuren wird der Moder zerstört; Schwefelsäure löst ihn mit schwarzer Farbe auf, verkohlt ihn, entwickelt Schweflichtsäuregas, und hinterläßt die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung dieser Säure. Bei Zusatz von Braunstein entwickelt sich Kohlensäuregas. Salpetersäure löst denselben auf, und zersetzt ihn mit Entwickelung von Stickstoffoxyd- und Kohlensäuregas. Wird die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft und mit Wasser vermischt, so fällt ein eigener, pulveriger Bitterstoff nieder, und in der Auflösung findet man künstlichen Gerbstoff und Oxalsäure.

Mit den Alkalien giebt der Moder lösliche Verbindungen; die kaustischen Alkalien werden, wenn der Moder im Ueberschuß angewendet wird, davon so gesättigt,

### Moder.

dals alle alkalische Reaction verschwindet. In diesem Falle verhält er sich wie Pflanzenleim, Pflanzeneiweiß, Indigbraun, Sülsholzzucker, Extraktabsatz u. a. nicht same Pflanzenstoffe. Beim Abdampfen giebt die Auflösung eine schwarze Masse, die, völlig ausgetrocknet, glänzend wird, zerspringt und sich leicht pulvern läßt. Sie ist in Wasser wieder auflöslich, und hat einen schwachen, bitteren, unangenehmen Geschmack. Auch kaustisches Ammoniak giebt eine ähnliche in Wasser lösliche Masse, von der beim Abdampfen der Ueberschuß von angewandtem Alkali verfliegt. Der Moder wird nicht immer von kohlensauren Alkalien aufgelöst, wenn es aber geschieht, so werden sie halb in Moder-Alkali und halb in zweifach kohlenseures Alkali verwandelt. Beim Kochen der Auflösung wird letzteres mit Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt, und auf diese Weise läßt sich durch Moder der ganze Kohlensäuregehalt austreiben. Wird eine Auflösung von Moder in kohlensaurem Ammoniak verdampft, so erhält man im Rückstand neutrales Moder-Ammoniak. Eine Auflösung von Moder in überschüssigem kaustischen Kali absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und nach einiger Zeit ist das Alkali zum Theil kohlensauer geworden. Mit den alkalischen Erden giebt der Moder höchst schwerlösliche, pulverförmige Verbindungen, die im Aeußeren dem Moder gleichen. Am besten erhält man sie durch Vermischen von Moder-Ammoniak mit einer Auflösung des Erdsalzes, wobei die Verbindung niederfällt und abfiltrirt werden kann. Im feuchten Zustande sind sie in geringem Grad in Wasser auflöslich. Nach Sprengel's Versuchen wird 1 Th. Moder-Baryt von 5200, 1 Th. Moder-Kalk in 2000, und 1 Th. Moder-Talkerde in 160 Th. kalten und in etwas weniger kochend-heißen Wassers aufgelöst. Nach völligem Austrocknen sind sie nicht mehr auflöslich. In der Luft wird die Base zum Theil kohlensauer, und es bleibt eine Verbindung von Moder mit dem übrigen Theil der Base, gleich einem sauren Salz, gemengt mit dem kohlensauren, zurück. Von kohlensauren Alkalien werden sie zersetzt, welche den Moder auflösen und die

1088

Base kohlensauer zurücklassen. Nach Sprengel wird Moder — Kalk- und Talkerde von kaustischen fixen Alkalien und kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Andere haben dießs nicht so gefunden, und man kann durch Kochen mit Kalkhydrat Moder-Kali kausticiren. Møder-Thonerde fällt nieder beim Vermischen einer Alaun-Auflösung mit Moder-Kali oder -Ammoniak. Noch feucht ist sie in 4200 Th., kalten Wassers auflöslich. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien, selbst von Ammoniak, wird sie leicht und in Menge aufgelöst. Nach Sprengel soll sie der zersetzenden Wirkung der Säuren widerstehen, so daß es schwer hält, daraus einen von Thonerde freien Moder zu bekommen. Eine Verbindung mit Ueberschuß von Thonerde erhält man durch Digeriren einer Auflösung von Moder-Ammoniak mit Thonerdehydrat.

Mit Manganoxydulsalzen giebt das Moder-Ammoniak einen in 1450 Th. kalten Wassers löslichen Niederschlag, leicht auflöslich in Ammoniak, nicht aber in Kali oder Natron. Eisenoxydulsalze werden nicht gefällt. Eisenoxydsalze geben einen starken Niederschlag, auflöslich in 2300 Th. Wassers und leichtlöslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Nach Sprengel reagirt die wässrige Auflösung von Moder-Eisenoxyd nicht eher auf Eisen mit Cyaneisenkalium, Schwefelwasserstoff, Gerbstoff oder Galläpfelsäure, als bis man eine Säure zu-Man könnte daraus schließen, das Eisenoxyd sei setzt. in dieser Verbindung das elektronegativere Element, was jedoch nicht die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs verhindern könnte. Mit Bleioxyd- und Kupferoxydsalzen giebt das Moder-Kali einen Niederschlag. Der von Blei ist in kaustischem Alkali auflöslich, und in dieser Auflösung soll, nach Sprengel, weder Schwefelwasserstoff, noch ein wasserstoffschwefliges Salz die Fällung des Bleies bewirken. Die Kupferoxyd-Verbindung wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien aufgelöst. Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht vollständig eine Auflösung von Moder-Alkali, und Goldchlorid nimmt davon eine Purpurfarbe an, ohne gefällt zu werden.

## Humuskohle.

Sprengel, welcher diese Verbindungen unter dem Namen humussaure Salze beschrieben hat, suchte die Sattigungscapacität des Moders als Säure zu bestimmen, bekam aber Resultate, die für jede Base verschieden ausfielen, z. B. für Kali 1,2, für Ammoniak 5,58, für Eisenoxyd 4,8, für Thonerde 4,54. Es ist wahrscheinlich, daß die beiden letzteren, etwas übereinstimmenden, das zuverlässigste Resultat gegeben haben. Ein sogenanntes basisches Barytsalz gab 4,88, während das neutrale 1,98 gab. - Auch suchte Sprengel durch Verbrennung mit Kupferoxyd die Zusammensetzung des Moders zu bestimmen, und fand 58,0 Kohlenstoff, 2,1 Wasserstoff und 39,9 Sauerstoff; er bemerkt aber, dals nur der Wasserstoffgehalt völlig zuverlässig sei, was man auch daraus sieht, dals nach dieser Zusammensetzung der Moder bei der trocknen Destillation unmöglich sein halbes Gewicht Kohle zurücklassen konnte.

Die Humuskohle ist wenig untersucht. Sie ist in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, hat eine fast schwarze Farbe, und verbrennt, angezündet, ohne Flamme, wie Zunder. Nach den Versuchen von de Saussure verwandelt sie den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure und wird, längere Zeit der Luft und dem Wasser ausgesetzt, allmählich in Alkali auflöslich, woraus sie von Säuren als saurer Moder gefällt wird. Schwefelsäure greift dieselbe in der Kälte wenig an. Von Salpetersäure wird sie, nach Braconnot, bei gelinder Wärme zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst, worin Wasser einen chocoladefarbenen Niederschlag bewirkt, welcher die Eigenschaften von saurem Moder hat und ohne Rückstand von Alkali aufgenommen wird.

Das Gemenge von diesen Stoffen mit der obersten Erdschicht wird Dammerde oder schwarze Gartenerde genannt. Die Ackererde ist eine Schicht von ersterer auf einer Erdschicht, die keinen Humus enthält, deren Fruchtbarkeit auf ihrer Reichhaltigkeit an Humus beruht. Die Pflanzen vermindern unaufbörlich die Quantität von Humus in der Erde, und wenn, wie es eigentlich beständig bei der Ackererde geschieht, die darauf gewachsenen Pflanzen weggenommen werden, so wird die Erde zuletzt bis zu einem solchen Grade ausgesogen, daß sie nichts mehr trägt. Daher müssen die Aecker gedüngt werden, wobei die animalischen Ueberreste vom Vieh, der Mist, nach und nach in Humus umgewandelt werden und das ersetzen, was durch die Ernte verloren gegangen ist. Die Pflanzenphysiologen haben die Bemerkung gemacht, daß die Pflanzen ziemlich gut ohne Humus fortkommen, bis ihre Geschlechtsverrichtungen beginnen; nachdem aber diese vor sich gegangen sind und der Saamen sich bildet, nehmen sie aus der Erde eine große Menge von Bestandtheilen der Dammerde auf, und fehlen diese, so fällt die Blüthe ab, ohne Früchte zu geben. Die Versuche von de Saussure über die Dammerde scheinen zu erweisen, daß die drei eben erwähnten Bestandtheile derselben, durch die abwechselnd überhandnehmende Einwirkung von Wasser und Luft, in einander übergehen können. Wasser verwandelt in feuchter Gartenerde einen Theil unlöslichen Moder in Humusextrakt, was nach und nach in dem Maaße geschieht, daß der größte Theil des Moders auf diese Weise auflöslich wird. Die Luft bildet in Berührung mit dem Aufgelösten wieder Moder. Die Humuskohle, welche in Berührung mit der Luft einen Theil davon in Kohlensäure umwandelt, wird dadurch in Moder und Humusextrakt umgeändert, und hierin scheint ein Theil der nützlichen Wirkungen zu bestehen, welche der Landmann durch die Bearbeitung der Ackererde gewinnt, wobei sie, durch das Pflügen aufgelockert und frei von Vegetation, der ungehinderten Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Auf diese Weise nehmen alle Theile der Dammerde an der Ernährung der Pflanzen Theil, während wahrscheinlich die Auflösung des Humusextrakts und Moder-Kalks, vielleicht auch der Moder-Thonerde, dasjenige ist, was von den Wurzeln der Pflanzen unmittelbar aufgesogen wird. Diese Auflösung dringt bei starkem Regen, und oft tief, in die unterliegenden Schichten von unfruchtbarer Erde; sie ist aber dadurch nicht für das Pflan-

### Dammerde.

zenleben verloren, denn die Wurzeln der Bäume suchen sie auf und bringen sie als Nahrung für ihre Vegetation wieder zurück.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß sowohl Kalkhydrat als kohlensaurer Kalk, mit der Erde gemengt, die Vegetation auf solcher gekalkten Erde befördern. Die Chemie hat zwar noch nicht völlig diese Wirkung erklären können; indessen weiß man soviel aus der Erfahrung, daß durch die Gegenwart dieser alkalischen Erde, oder statt ihrer von gewöhnlicher Asche, der Humusgehalt der Erde in demselben Verhältniß verzehrt wird, als die Vegetation an Ueppigkeit zunimmt; man hat daraus geschlossen, daß die Kalkerde theils der Pflanze als ein Reizmittel zu gro. serer Thätigkeit, theils als ein chemisches Reagens diene, wodurch die Bestandtheile der Dammerde in dem Wasser, wovon die Erde durchtränkt, und welches von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wird, auflöslicher werden. Daher kann man das Kalken nicht ein Düngen nennen, weil es nur dazu beiträgt, aus der Erde schneller ihre für die Pflanzen als Nahrung dienenden Bestandtheile aufzunehmen, weshalb auch, wenn das Kalken wirklichen Nutzen bringen soll, neues Material zu Humus in solche Erde. auf die der Kalk wirken soll, gebracht werden muß. Ein anderer Einfluß dieser Erde oder des Alkali's in der Asche besteht darin, daß die organischen Materien, welche noch nicht in Humus umgewandelt worden sind, durch Einwirkung der Base schneller in jene verwandelt werden.

Auch vom Gyps hat man gefunden, daß er die Fruchtbarkeit der Erde vermehrt, besonders wenn Hülsenfrüchte darauf gebaut werden. Es ist nicht glaublich, daß dieses neutrale Salz auf dieselbe Weise wie die Kalkerde wirke, und es ist unbekannt, wie es die vortheilhaften Wirkungen hervorbringt, die man aus Erfahrung davon kennt.

Die Dammerde hat die Eigenschaft, bis zu  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Wasser enthalten zu können, ohne naß auszusehen, und sie hat, wie Holzkohle, das Vermögen, aus der Luft hygroscopisches Wasser zu condensiren. Diese Eigenschaft verdankt sie dem eingemengten Humus, welcher

1093

eine der kräftigsten hygroscopischen Substanzen ist, die es giebt. Humus kann sein doppeltes Gewicht Wasser aufnehmen und sieht trocken aus, und nach dem Austrocknen saugt er innerhalb 24 Stunden aus der Luft, je nach ihrem hygrometrischen Zustand, von 80 bis 100 Proc. seines Gewichts Wasser ein. Diese Eigenschaft beruht auf seiner pulverförmigen, leichten, losen Beschaffenheit, und fehlt oder ist bedeutend verloren bei Moder, der durch chemische Behandlung glasigen Bruch bekommen hat. Diese physische Eigenschaft des Humus ist für das Pflanzenleben von der äußersten Wichtigkeit; denn in Folge derselben behält er das Wasser in der Erde zurück, verhindert seine Verdunstung, und dieses hält wahrscheinlich die Wurzelenden der Pflanzen zu ihrer Verrichtung im Stande.

Man pflegt die Dammerde in fette oder fruchtbare und in saure einzutheilen. Erstere ist die gewöhnlichste, letztere dagegen ist eine seltene Erscheinung. Sie trägt entweder gar nichts, oder nur wenige kleine Moose. Sie bildet sich eigentlich an sumpfigen Stellen. Sie hat im Allgemeinen dieselben Bestandtheile, wie die gute, statt aber daß in derselben der Moder mit Kalkerde, und bisweilen auch anderen Basen verbunden ist, so ist er hier mit Säuren verbunden, welche, nach Einhof's Versuchen, · Essigsäure und Phosphorsäure sind. Sie hat deshalb die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, und giebt nach dem Verbrennen Phosphorsäure in der Asche. Bei der trocknen Destillation giebt sie viel saure Flüssigkeit, die essigsaures Ammoniak enthält. und wird solche saure Dammerde mit Wasser vermischt und destillirt, so röthet das davon erhaltene Destillat das Lackmuspapier, und enthält auch dann essigsaures Ammoniak. Gegen Einhof's Erfahrung erklärt Sprengel, daß saurer Humus nur aus Mangel an Basen entstehe, und daß seine saure Reaction der von ihm angenommenen Humussäure und keiner fremden Säure angehöre. Eine unfruchtbare, saure Dammerde aus der Ebene von Eckerud in Elfsborgs Gouvernement (Schweden), die v. Pontin analysirte \*), enthielt den

<sup>\*)</sup> Kongl, Landtbruks-Academiens Annaler, 1813. pag. 240.

## Dammerde.

Moder mit Essigsäure, Aepfelsäure und Phosphorsäure vereinigt. Die Auflösung der in kochendem Wasser löslichen Bestandtheile der Erde ließ beim Vermischen mit Kalkhydrat zugleich die Säuren und den Moder fallen, so dals das Wasser nur Spuren von essigsaurem Kalk und von Kalkhydrat enthielt. Als aber durch den in Wasser aufgeschlämmten Niederschlag Kohlensäuregas geleitet wurde, blieb der Moder mit dem gebildeten kohlensauren Kalk ungelöst, während sich eine schwach gelbliche Auflösung bildete, die nach dem Abdampfen ein Kalksalz hinterliefs, aus welchem Alkohol essigsauren Kalk auszog und ein in Wasser lösliches, gummiähnliches Kalksalz hinterliefs, das sich wie äpfelsaurer Kalk verhielt. Nach dem Verbrennen des Moder-Kalkes und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, gab diese Auflösung mit Ammoniak eine kleine Menge phosphorsauren Kalk. Der größste Theil des sauren Humus wurde von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Kalkhydrat schlug daraus den Moder nieder, ohne ein Kalksalz aufgelöst zu lassen; als aber der ausgewaschene Niederschlag verbrannt und in Salzsäure aufgelöst, und diese Auflösung, nach Verjagung der Kohlensäure, mit Ammoniak vermischt wurde, fiel sehr viel phosphorsaurer Kalk nieder. Diese Versuche bestätigen demnach die Angabe von Einhof.

Die saure Dammerde wird durch Mengung mit Kalk, Asche, und auch Erde, fruchtbar, da sie gewöhnlich fast nur aus Humus besteht. Sprengel's Angabe, daß sie aus Mangel an Basen entstehe, ist gewiß richtig, ohne daß aber daraus folgt, daß ihre Säure nicht auf etwas anderem, als einer dem Moder eigenen sauren Natur beruhe. Die Asche der sauren Dammerde enthält immer viel Kieselerde.

Man hat auch einer harzigen Dammerde als einer eigenen Abart erwähnt. Oft enthält die Dammerde kleine Mengen von Harz und Wachs, die von Pflanzen herrühren, deren Harz und Wachs entweder gar nicht oder erst nach viel längeren Zeiträumen verweset.

Sprengel fand bis zu 10 oder 12 Proc. Harz und

Wachs in Dammerde, die von Erica vulgaris und tetralix gebildet war. De Saussure fand Harz im Humus von Rhododendron Chrysanthum, und v. Pontin fand in der eben erwähnten schwarzen Dammerde von Eckerud 8,75 Proc. von einem Harz, das leicht zu einer pechartigen Masse von angenehmem aromatischen Geruch schmolz. Diese Einmengung von Harz ertheilt der Dammerde die Eigenschaft, eine Weile mit Flamme zu brennen.

#### 2. Producte der Fäulnifs unter Wasser.

Ganze und frische Pflanzenstoffe, in Wasser versenkt, widerstehen der Fäulniß sehr lange. Wir haben Beispiele von in Wasser versenkten Pfählen, von versunkenen Fahrzeugen u. dgl., die sich Jahrhunderte lang erhalten haben. Darauf beruht die Sicherheit, womit man auf einen aus Pfählen unter Wasser gebildeten Grund bauen kann. Indessen gehen mit solchen Pflanzenstoffen beständige Veränderungen vor sich, und die Zerstörung ist wohl verzögert, aber nicht aufgehoben. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß wenn man nach dem Eintreten der wärmeren Jahreszeit in den Boden stehender Wasser einen Stock steckt, sich Luftblasen entwickeln, die auch schon von selbst hier und da aufsteigen. Sammelt man sie auf, so findet man, daß sie Kohlenwasserstoff mit dem geringsten Kohlengehalt (CH+) sind. Ihre Entwickelung rührt von den auf dem Boden liegenden oder mit Erde gemengten organischen Stoffen her, die nach und nach verfaulen und sich dabei in eine Art von schwarzer Dammerde verwandeln, die man Sumpferde oder Schlamm nennt. Sie fühlt sich zart an und ist, wenn sie nicht mit fremden Materien gemengt ist, schwarz, schrumpft beim Trocknen stark zusammen und hat meist die Eigenschaft, auf der Haut eine Reitzung hervorzubringen, wodurch sich jene mit vielen kleinen rothen Pocken bedeckt. Aus diesem Grunde wendet man sie an vielen Orteh zu den sogenannten Schlammbädern an. Ihre Bestandtheile sind noch nicht so untersucht worden, daß man sie mit denen der in der Luft gebildeten Dammerde vergleichen könnte.

1096

Ein anderes Product von der Verwesung im Wasser ist der Torf. In gewissen Sümpfen geht während des Sommers eine Vegetation vor sich, die nach dem Vergehen allmählich im Wasser fault und eine Schicht von kohliger Masse bildet, die nach und nach zunimmt, so daß sich der Sumpf mit einer Art losen Schlamms erfüllt, auf dessen Oberfläche sich neue Vegetationen bilden, wieder vergehen und so das Torflager vergrößern, bis endlich auf diese Weise der Wasserbehälter zuwächst. In warmen Climaten, wo die Vegetation üppig ist und der Beitrag eines jeden Jahres zur Vergrößerung der Torfmasse folglich größer ist, ist dieser Vorgang nicht so langsam; in kälteren Ländern dagegen geschieht diels langsamer, und zur Bildung eines einigermaßen bedeutenden Torflagers sind Jahrhunderte nöthig. Der Torf ist eigentlich wegen seiner Anwendung als Brennmaterial merkwürdig geworden, und der Landmann, der nach und nach seine Torflager zum Verbrennen ausgräbt, glaubt, daß sie in einem halben Menschenalter wieder zuwachsen; aber diese Hoffnung ist ungegründet und von zuverlässigen und sorgfaltig angestellten Beobachtungen widerlegt.

Die Bestandtheile des Torfs sind: einige, zufälligerweise im Sumpfwasser aufgelöst gewesene Salze von verschiedener Art, worunter man nicht selten Eisenvitriol und Gyps findet, und eine eigene brennbare Materie, welche die Torfsubstanz selbst ausmacht. Sie ist schwarz, zuweilen schwarzbraun, enthält, wie der Humus, viel Wasser, schrumpft beim Trocknen stark zusammen, und wird lose zusammenhängend und leicht zerreiblich. Bei der trocknen Destillation giebt sie, nach Bergsma, Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, ungefähr zu 16 Proc. vom Gewicht des Torfs, 25 Proc. saures, brenzliches Wasser, mit Essigsäure und bisweilen Ammoniak, 8 Proc. brenzliches Oel, 37 Proc. Kohle und 12 Procent Asche. Man hat die Bemerkung gemacht, daß diese Asche kein Kalisalz enthält. Angezündet, brennt der Torf glimmend, wie Zunder und unter Verbreitung eines unangenehm riechenden Rauchs. In Wasser ist er unauflöslich.

ġ

Ł

t

ą

i E

÷

1

t

ł

t

Auf Lackmuspapier reagirt er oft sauer. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird er mehrentheils ohne anderen Rückstand, als die erdigen Einmengungen, aufge-Diese Auflösung unterscheidet sich characteristisch löst. von der des Humus darin, daß wenn die alkalische Flüssigkeit concentrirt ist, die Torfsubstanz darin zu einer gelatinösen Masse aufquillt, welche die sämmtliche Flüssigkeit einsaugt, und daß wenn diese Masse nachher mit warmem Wasser vermischt wird, sie sich zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, die nach der Concentration durch Abdampfen wieder gelatinirt. Diese Auflösung wird von Mineralsäuren gefällt, und der Niederschlag enthält die angewendete Saure in chemischer Verbindung; aber nach Brandes und Gruner wird sie nicht von Essigsäure gegefällt, auch wenn diese im Ueberschuß zugesetzt wird. Dampft man die mit Essigsäure gesättigte alkalische Auflösung zur Trockne ab, so zieht Alkohol aus der Masse kein essigsaures Kali aus, und sie löst sich auch nicht wieder in Wasser auf. Vor dem Eintrocknen fällt aus der Auflösung Kalkhydrat die Torfsubstanz, und wird der Niederschlag verbrannt, in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak versetzt, so erhält man etwas phosphorsauren Kalk. Einhof hat gezeigt, daß die Saure in der Torfsubstanz, gleichwie im sauren Humus, theils Essigsäure, theils Phosphorsäure ist. Außer dieser eigenen Substanz enthält mancher Torf durch Alkohol ausziehbares Harz und Wachs. und noch unzerstörte Pflanzentheile, die nach Auflösung der Torfsubstanz in Alkali zurückbleiben. Die Menge der nach dem Verbrennen des Torfs zurückbleibenden Asche ist verschieden groß, von 30 Proc. und darüber, bis 8 und 10 Proc. vom Gewicht des getrockneten Torfs. Sie besteht aus Kieselerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk, Thonerde, und nicht selten Gyps und schwefelsaurem Eisen.

3. Producte der Fäulniss unter der Erde.

Wir verstehen hierunter, wie ich schon anführte, die Ueberreste vergangener und von der Erdoberfläche gänzlich verschwundener, organischer Körper aus dem Pflan-

# Braunkohle.

zenreich. Von solchen sind hier zu erwähnen: Braunkohle, Bernstein, Retinit, Honigstein, Steinkohle, Erdpech oder Asphalt, Naphtha, Petroleum u. a.

Die Braunkohlen (Lignite) gehören zu den jüngsten dieser Ueberreste, und liegen zwischen dem aufgeschwemmten Lande oft auf Thon oder Sandstein und unter Sand Sie scheinen aus umgestürzten Wäldern entund Thon. standen zu sein, die Baumstämme darin liegen häufig alle in einer Richtung, oft aber auch ohne Ordnung durch einander. Wo sie ihre äußere Gestalt beibehalten haben, was jedoch seltener der Fall ist, sind sie durch die aufliegenden Erdschichten platt gedrückt. Schon öfters hat man in den Braunkohlen, der Form nach, noch so wohl erhaltene Früchte gefunden, dass man daran diese Bäume für eine zum Geschlecht Areca gehörende, aber jetzt nicht mehr existirende Palmenart erkennen konnte. Indessen sind ohne Zweifel diese Bäume nicht immer von einerlei Art gewesen. Oft haben sie noch in einem solchen Grade die Holztextur beibehalten, daß auf dem Querbruch die Saftringe noch ganz deutlich sind, und bei anderen, wo man sie nicht mehr sieht, kommen sie doch durch Behandlung mit Salpetersäure hervor.

Die Braunkohlen haben übrigens ein verschiedenartiges Aussehen. Manche sind großsentheils in eine braune, erdige, dem Humus ähnliche Substanz, dessen Bestandtheile oder wenigstens ihnen ähnliche Stoffe sie enthalten, verwandelt. Von der Art ist das in der Nähe von Köln vorkommende mächtige Lager einer Substanz, welche als Farbe, unter dem Namen von Umbra (*Terre de Cologne*) gebraucht wird. In dieser Masse liegen, unordentlich zerstreut, zusammenhängende Palmbaumstätnme. An anderen Orten besteht die Braunkohle aus einer Masse mit glasigem Bruch, die man bituminöses Holz (Jayet, Surturbrand) nennt, und worin der Bruch der Saftringe glänzender als das Uebrige ist. Zuweilen findet man Alles in eine formlose, schwarze, gesprungene Masse verwandelt.

Die Braunkohlen verbrennen mit Hinterlassung von viel Asche, die nicht selten Spuren von Kalisaken enthält. Bei

Bei der trocknen Destillation geben sie die gewöhnlichen Destillationsproducte des Holzes, aber in geringerer Menge, und lassen eine Kohle zurück, die oft mehr als die Hälfte vom Gewicht der Braunkohle ausmacht, und wovon die von einigen Braunkohlenarten, wie die gewöhnliche Holzkohle, das Vermögen besitzt, Gase aufzusaugen und aus Flüssigkeiten färbende und riechende Stoffe wegzunehmen. Ueber die chemische Natur der Braunkohle haben wir keine oder nur unvollständige Untersuchungen. Bei Untersuchung einer sogenannten bituminösen Braunkohle, von Arran, fand Jameson, dals daraus Wasser I ihres Gewichts einer braunen, extraktartigen Substanz auszog, die sauer reagirte, und deren Auflösung von Salzsäure, Kalkwasser, Chlorbaryum, schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Der im Wasser unlösliche Theil gab an Ammoniak- und Natron-Auflösung ? vom Gewicht der Braunkohle von einer braunen Substanz ab, welche die Eigenschaften des Moders zu haben schien, und 3 blieben in Gestalt eines unlöslichen, kohlenartigen Holzes zurück, welches nach dem Verbrennen eine aus schwefelsaurem Kalk und Eisenoxyd bestehende Asche hinterließ.

Die Braunkohlen kommen nicht selten mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Alaun, sowohl Ammoniak- als Kali-Alaun, durchdrungen vor, enthalten außerdem Schwefelkies, seltener Schwefelzink und Bleiglanz. Die Gebirgsformationen Schwedens lassen nicht füglich Braunkohlen erwarten. Nur da, wo sich die südöstliche Küste von Schonen unter die Ostsee senkt, und wo Nilson Spuren von Braunkohlenlagern gefunden zu haben glaubt, scheint eine solche Formation anzufangen \*). 1

<sup>\*)</sup> Als hierher gehörend verdient noch ein blättriges, brennbøres Fossil Erwähnung, welches zunächst unter der Dammerde, bei Melilli auf Sicilien, vorkommt und wegen des üblen Geruchs, den es beim Verbrennen verbreitet, Dysodil (an Ott und Stelle Merda di Diavolo) genannt worden ist. Es bildet grau- oder grüngelbe, zuweilen von Wurzeln durchdrungene Blätter, schwillt in feuchter Luft auf und zerfällt, ist weich und etwas elastisch, von 1,14 bis 1,25 spec. Gewicht, ist leicht entzündlich und ver-111. 70

## Bernstein.

Die Braunkohlen führen, wiewohl nur sparsam, noch einige andere Substanzen, die hier erwähnt zu werden verdienen, nämlich Bernstein, Retinit, Bergtalg und Honigstein.

Bernstein kommt in Braunkohlenlagern auf Grönland, in Preußen, in Frankreich, in der Schweiz n. a. Stellen vor. Bei Trahenières im Hennegau hat man ihn in Thon gefunden, sparsam gemengt mit braunkohlenähnlichen Ueberresten von Bäumen, die zu den Coniferen zu gehören schienen. Der meiste wird von der Ostsee an ihren südlichen Küsten, in Preußen, vorzüglich zwischer Königsberg und Memel, ausgeworfen. Man hat ihn selbst schon bisweilen an den scandinavischen Stränden gefunden. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, daß sich in dem Becken der Ostsee Braunkohlenlager befinden, deren Kohlen durch die Einwirkung des Wassers zerfallen und weggeschwemmt werden, während der darin eingeschlossene Bernstein durch die Bewegung des Wassers bei Stürmen sich allmählich an den nächsten Stränden ansammelt. Er kommt außerdem an mehreren Stellen in dem jüngeren oder oberen Erdlager in kleineren Mengen und ohne Braunkohle vor. --- Ueber die Abstammung des Bernsteins hat man viel gestritten. Es scheint nun keinem Zweifel mehr unterworfen, daß er von der Baumart, mit welcher er vorkommt, herstammt, und daß er ursprünglich ein durch Auflösung in einem flüchtigen Oel flüssiges Hara oder ein natürlicher Balsam gewesen ist. Der Beweise dafür giebt es sehr viele. Oft enthält der Bernstein die Abdrücke von den Zweigen und der Rinde, an denen er herabgeflossen und erstarrt ist, und im Innern enthält er oft eine Menge von Insecten eingeschlossen, unter welchen es manche so zarte giebt, daß sie nicht so frei in der

brennt mit lebhafter Flamme und Rauch, der wie Asa foetida riecht, und läfst dabei eine leicht zerdrückbare Masse von der Form des Blattes zurück. In Wasser zerfällt es zu einer knetbaren Masse. Weder Säuren noch Alkohol ziehen etwas aus. Es scheint ein, mit einem, vielleicht schwefelhaltigen, Erdpech durchdrungener Thonschiefer zu sein.

Masse hätten liegen können, wenn diese nicht sehr dünnflüssig gewesen wäre. Von diesen Insecten finden sich, so viel man bis jetzt weiß, keine lebende Arten mehr. Zu Upsala wird in der Naturaliensammlung der Gesellschaft der Wissenschaften ein Stück Bernstein aufbewahrt, welches eine entwickelte Blumenkrone von einer unbekannten phanerogamen Pflanze einschließt. Der Bernstein ist also ursprünglich den Harzen, die noch heut zu Tage aus den Bäumen ausfließen, ähnlich gewesen, und in seinen Eigenschaften nähert er sich am meisten dem Copal.

So wie der Bernstein natürlich vorkommt, bildet er theils farblose, theils hellgelbe und theils dunkelbraune. durchscheinende, theils milchweiße, undurchsichtige Stücke, und oft findet man bei ein und demselben Stück alle diese äußeren Verschiedenheiten. Er ist etwas härter, als die gewöhnlichen Harze, nimmt Politur an, und wird daher häufig zu Schmucksachen verarbeitet. Durch Reiben wird er stark elektrisch; der Name Elektricität rührt von Elektron, der griechischen Benennung für Bernstein, her. Sein spec. Gewicht ist von 1,065 bis 1,070. Werden größere Stücke in einem Mörser zerstolsen, so dunsten sie von den frischen Oberflächen den Geruch eines aromatischen flüchtigen Oels aus, der mit dem des Pfefferöls Aehnlichkeit hat, was aber nur während des Pulverns bemerkbar ist und nachher ganz verschwindet. In offener Luft erhitzt, schmilzt er bei + 287°, entzündet sich und verbrennt mit klarer Flamme und nicht unangenehmem Geruch. Er läßt sich nicht schmelzen, ohne dabei verändert zu werden, und geschieht das Schmelzen mit gehöriger Vorsicht in Glasgefäßen, so sieht man, daß er dabei zugleich ins Kochen kommt, und dabei Dämpfe theils von Wasser, theils von einem Hüchtigen Oel, und theils von Bernsteinsäure ausstölst, wovon ich bei Zerstörung der Pflanzenstoffe durch trockene Destillation reden werde. Es bleibt dabei ein klares, geschmolzenes, etwas bräunliches und durchscheinendes Harz zurück, welches Colophonium succini genannt wird, in Alkohol fast ganz unauflöslich, in Aether nur unvollständig, und am vollständigsten und mit braungelber

ł

ł

### Bernstein.

Farbe in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich ist. Die letzteren lassen dabei eine durchsichtige, gelbe, aufgequedlene, elastische Masse zurück, die nach Verdunstung der Oeles erhärtet und dann ungeschmolzenem Bernstein ähslich ist. Die Menge davon vermindert sich um so mehr, je länger und vollständiger man den Bernstein schmilz. Wird der Bernstein langsam in Leinöl bis zum Kochen desselben erhitzt, so erweicht er, läfst sich biegen und nimmt Eindrücke an, ohne dabei zu schmelzen oder sich zu zersetzen. Undurchsichtige Stellen werden dabei meist klar. In diesem Zustand springt er durch Temperaturwechsel wie Glas, wenn man ihn nicht mit dem Leinöl bis zur gewöhnlichen Temperatur sehr langsam erkalten gelassen hat.

Der Bernstein enthält ein Gemische von mehreren Substanzen, nämlich: ein flüchtiges Oel, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze, Bernsteinsäure und einen in alles Lösungsmitteln unlöslichen, bituminösen Stoff, welcher seinen Hauptbestandtheil ausmacht. Sie können auf folgende Art getrennt werden: der Bernstein wird zu äußerst feinem Pulver gerieben, was im Allgemeinen ganz schwa ist, und dann in einem verschlossenen Gefäße mit Aether digerirt, welchen man erneuert, so lange er noch etwa aufnimmt. Nach Heyer werden auf diese Art 10 bis 12 Proc. vom Gewicht des Bernsteins ausgezogen. Wird diese blaßgelbe Auflösung in Aether dann in einer Retorte mit etwas Wasser vermischt und der Aether abdestillirt, so bleibt, nach Verflüchtigung allen Aethers, auf dem Wasser ein weiches, durchsichtiges, an dünnen Rändern fast farbloses, in größerer Masse gelbes Harz zurück, welches beim Stofsen wie Bernstein riecht und an den Fingern klebt. Dieses Harz ist ein natürlicher Balsam, und es ist sehr wahrscheinlich, daß es noch ein Antheil von dem ursprünglichen natürlichen Balsam ist, woraus sich der Bernstein mit der Länge der Zeit gebildet hat, und welches, durch Umschließung des veränderten und erhärteten Theiles, vor der Zerstörung bewahrt worden ist. Es verliert allmählich seine Klebrigkeit, erhält sich aber sehr lange weich

und riechend. Hat man es mit den Fingern berührt, so haftet der Geruch mehrere Stunden lang daran. — Wird dieser Balsam, nach Abdestillirung des Aethers, mit dem Wasser erhitzt, worauf er in der Retorte schwimmt, so gehen langsam, mit dem überdestillirenden Wasser, einige Tropfen eines flüchtigen Oels über, welches in bedeutender Menge in Wasser löslich ist, und der Balsam ändert sich dabei, wie Terpenthin, in ein Harz um, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit blaßgelb, undurchsichtig und so spröde ist, daß es sich zwischen den Fingern zu Pulver reiben läßst.

i

z

2

ł

t

E

Das Wasser, worauf das Harz in der Retorte schwimmt, ist sauer. Filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen, krystallisirt daraus Bernsteinsäure, die sich also im Bernstein fertig gebildet findet, und nicht, wie man im Allgemeinen vermuthet hat, erst durch die trockne Destillation desselben entsteht \*). Unverdorben hat überdiels gezeigt, daß sie sich auch vermittelst einer Auflösung von Kali in Alkohol ausziehen läßt.

Das in die Vorlage überdestillirte Wasser mit den Oeltropfen giebt, bis zu 0° abgekühlt, nicht mehr Oel. Es hat einen starken, angenehmen Geruch nach Pfefferöl und Rosmarin, schmeckt anfangs kühlend und hintennach aromatisch wärmend, und hinterläßt auf der Zunge ein Stechen, welches einige Zeit anhält.

Das von dem flüchtigen Oel geschiedene Harz ist sehr leicht schmelzbar und erweicht in kochendheißem Wasser, so daß es zusammenfließt. Zum Schmelzen erfordert es eine starke Hitze und wird nach dem Erkalten durchsichtig. Es wird leicht von Alkali aufgelöst, wenn das Harz in Ueberschuß zugesetzt wird, aber seine Verbindung mit Alkali ist in einer, freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Zur Trockne verdunstet, hinterläßt diese

<sup>\*)</sup> Ich habe schon augeführt, daß Lecanu und Serbat Bernsteinsäure in den Destillationsproducten von Terpenthin gefunden haben, und Unverdorben hat sie nachher ohne Destillation darin gefunden. Sie möchte daher wohl öfter in Balssmen und Harnen von Coniferen vorkommen.

Auflösung einen hellen klaren Firniß, wovon Wasser nimeinen Theil auflöst, während ein anderer Theil als einer aufgequollene, schleimige Materie ungelöst bleibt. Sie können beide vermittelst einer Säure vom Alkali geschieden werden.

Diese beiden Harze lassen sich auch mit Hülfe vom Alkohol von 0,84 trennen, indem dieser in der Kälte das eine mit Hinterlassung des größern Theiles vom anderer auflöst, oder löst man sie zusammen mit Hülfe von Wärme auf, so fällt das eine beim Erkalten pulverförmig heraus, und bei freiwilliger Verdunstung setzt sich noch mehr ab. Zuletzt bleibt eine klare gelbe Auflösung, die nach fortgesetzter Abdampfung ein klares, etwas weiches, nach dem flüchtigen Oel des Bernsteins noch riechendes Harz zurückläßt. Dieses Harz schmilzt sehr leicht, indem es schon bei + 100° flüssig wird. Es ist sowohl in Alkohol als Aether leicht auflöslich, in Alkali löst es sich mit hellgelber Farbe auf, und nach dem Abdampfen erhält man eine klare bernsteingelbe Masse, die wieder in Wasser und Alkohol auflöslich ist, dabei aber eine schleimige Materie absetzt, wenn sie noch von dem polverförmigen Harz enthält. Die Auflösung vom Harz-Kali wird vom freien Alkali gefällt. Salzsäure schlägt das Harz als eine sehr voluminöse, gelatinöse Masse nieder, welche nach dem Trocknen fast weiß ist und glasigen Bruch hat. Beim Schmelzen giebt sie Wasser und wird gelb.

Das pulverförmig abgesetzte Harz ist im wasserfreien Alkohol leichter auflöslich; es setzt sich aus einer im Kochen gesättigten Auflösung pulverförmig ab, und eine Auflösung davon hinterläßt dasselbe bei freiwilligem Verdunsten in Gestalt eines schneeweißen, leichten und voluminösen Pulvers. Es schmilzt schwer und wird etwas gelblich, aber nach dem Erstarren nicht völlig klar. Von Alkali wird es aufgelöst, die Auflösung ist farblos, wird von mehr Alkali gefällt, und beim Abdampfen giebt sie eine weiße, nicht durchsichtige Masse, die im Wasser aufschwillt, sich aber nur theilweise auflöst. Säuren scheiden aus dieser Verbindung ein Harzhydrat ab, welches noch feucht halbdurchsichtig ist. Die Einmischung dieses Harzes zu dem gelben macht ihre in kochendheißem Wasser zusammengeschmolzene Masse unklar und undurchsichtig, und bewirkt, daß ein Tropfen von der gemeinschaftlichen Auflösung dieser Harze in Alkohol, nach dem Abdampfen auf Glas, einen weißen, erdigen Ueberzug hinterläßt.

Der Theil des Bernsteins, welcher nicht vom Aether aufgelöst wird, kann Bernsteinbitumen genannt werden; es ist in Alkohol, in flüchtigen und fetten Oelen, so wie in Auflösungen von kaustischem Alkali, unauflöslich. Es bildet ein gelbes, leichtes Pulver, welches noch die Haupteigenschaften des Bernsteins hat. In offner Luft erhitzt, wird es geröstet und braun, mit dem Geruch nach gebranntem Fett, ohne zu schmelzen. In einem Destillationsgefäß erhitzt, giebt es ein farbloses, brenzliches Oel und schmilzt zu einer dunkelbraunen Masse, welche bei fortgesetzter Destillation sich fast gänzlich in ein gelbliches, brenzliches Oel verwandelt, das fast während der ganzen Operation nach Wachsöl, zuletzt aber nach Bernsteinöl riecht. Es hinterläßt sehr wenig Kohle. Wird die Operation unterbrochen, sobald das Bernsteinbitumen völlig geschmolzen ist, so erhält man eine harzartige Masse, die nach dem Erkalten in kleinern Stücken wie Colophon durchsichtig ist. Sie ist leicht zu pulvern, und ihr Pulver wird höchst elektrisch. Diese harzartige Substanz macht den Hauptbestandtheil des geschmolzenen, zu Firniß gebräuchlichen Bernsteins aus. Alkohol zieht daraus eine sehr geringe Menge eines gelben, sehr leicht schmelzbaren, höchst unbedeutend in Alkali auflöslichen Harzes aus. Aether löst hierauf einen bedeutenden Theil davon auf, und hinterläßt eine braune, klebrige Masse. Nach Abdampfung des Aethers bleibt ein durchsichtiges, hartes, gelbbraunes Harz zurück. Der vom Aether nicht aufgelöste Theil wird sowohl von Terpenthinöl als von Naphtha Petrolei, mit Zurücklassung einer hellgelben, durchsichtigen, elastischen, in allen diesen Flüssigkeiten unlöslichen Materie, aufgenommen, die, nach Verdunstung des Oels, dunkel und hart wird, und wie unverändertes Bitumen

## Bernstein.

aussieht. Terpenthinöl und fette Oele lösen mit Hülfe der Wärme das geschmolzene Harz leicht und mit Hinterlassung der eben erwähnten elastischen Materie auf. Wasserfreier Alkohol schlägt aus dieser Auflösung das Meisse nieder, und auch Aether bewirkt darin einen, wiewohl geringern Niederschlag.

Das Bernsteinbitumen hat mit der pag. 544. erwähnten Substanz einige Achnlichkeit, die bei dem Bleichen und Fällen einer Auflösung von Gummilack in Alkali durch Chlor gebildet wird, und die bei der Auflösung des gebleichten Harzes in Alkohol zurückbleibt. Diese Substanz giebt beim Schmelzen in einem Destillations-Gefäße, gleich wie das Bernsteinbitumen, ein braunes, durchsichtiges Harz, aus dem Alkohol einen geringen Antheil, Aether darauf mehr, und Terpenthinöl zuletzt eine rothgelbe, harzartige Substanz aufnimmt, und endlich eine braune, elastische Materie ungelöst läfst, die nach dem Trocknen hart wird und noch unveränderte oder nicht hinreichend veränderte ursprüngliche Masse zu sein scheint.

Der hauptsächliche Unterschied zwischen den Eigenschaften des Bernsteinbitumens und der Substanz im Gummilack liegt in der Unauflöslichkeit des letztern in Alkali, wobei es wieder zu Harz wird. Wird aber das Bernsteinbitumen mit kaustischer Lauge vermischt und abgedampft, bis die Bernsteinmasse mit dem Kalihydrat schmilzt, so bekommt man, unter Ausstofsung einer gewissen Menge brenzlichen Oels, ein Harz-Alkali, welches, zu Pulver gerieben, seinen Ueberschuß von Alkali an Wasser abgiebt. Die alkalische Auflösung ist farblos, mit Salzsäure gesättigt, giebt sie einen geringen, leicht schmelzbaren Niederschlag, der stark nach Bernsteinöl riecht, und in der Flüssigkeit bleibt eine geringe Spur von Bernsteinsäure; er scheint indessen nicht dem Bernsteinbitumen anzugehören, sondern nur ein aus dem weniger feinen Pulver unausgezogener Rückstand zu sein.

Das Harz-Alkali löst sich in lauem und reinem Wasser mit brauner Farbe und nur mit Zurücklassung von unverändertem Bernsteinbitumen auf, Abgedampft erhält :

L

i

p.

ì.

man eine braune, gesprungene Masse, welche sich von dem Glase ablöst und, nach der Auflösung in Wasser, mit Salzsäure einen schleimigen, weißgrauen Niederschlag giebt. Dieser ist ein Harzhydrat, welches beim Schmelzen Wasser abgiebt, und nach dem Erkalten ein hartes, durchsichtiges, dunkelgelbes Harz giebt, das in geringer Menge in wasserfreiem Alkohol mit gelber Farbe und größstentheils in Aether, so wie vollkommen in Terpenthinöl auflöslich ist.

Das Verhalten des Bernsteins zu andern Körpern ist, nachdem man seine Mischung kennen gelernt hat, leichter zu verstehen. Wasser wirkt durchaus nicht darauf und zieht keine Spur von Bernsteinsäure aus. Wasserfreier Alkohol zieht daraus dieselben Stoffe wie Aether aus, aber der Bernstein mußs äußerst fein gepulvert sein, denn die Körner erweichen nicht, und das Lösungsmittel kann nicht die Körner vom Pulver durchdringen, die einen sichtbaren Durchmesser haben. Die Auflösung in Alkohol ist hellgelb, und läst nach dem Abdampfen in der Wärme ein klares, gelbes und weiches Harz zurück. Wird sie mit Wasser vermischt, so wird sie milchicht, und bleibt auch nach dem Abdestilliren des Alkohols so, scheidet aber eine Portion blaßgelbes Harz ab. Die milchichte Flüssigkeit muß zur Trockne abgedampft werden, wodurch eine pulverförmige, etwas zusammenhängende Substanz erhalten wird, aus der Wasser Bernsteinsäure auszieht, und das, was dabei ungelöst bleibt, ist dem größsten Theil nach das im kalten Alkohol schwerlösliche, pulverförmige Harz, Die Auflösung im Wasser giebt nach dem Abdampfen eine blaßsgelbe, saure, bitterschmeckende, extraktartige Masse, aus der Ammoniak eine gelbe, im Wasser unlösliche Substanz abscheidet, und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen saures, bernsteinsaures Ammoniak in reinen Krystallen.

Nach Unverdorben wird das Bernsteinpulver mit brauner Farbe von kalter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Wasser schlägt daraus den größsten Theil mit gelber Farbe nieder. Der Niederschlag enthält eine Portion chemisch

# Bernstein.

gebundener Schwefelsäure, und giebt, außer den übrigen Producten des Bernsteins, bei der trocknen Destillation etwas Schwefelwasserstoff. Das was von dem Wasser aus der Säure nicht gefällt wird, bleibt bei dem Sättigen der Säure im Wasser aufgelöst und gleicht Extraktivstoff, wird aber nicht von Blei- oder Zinnsalzen gefällt. Wird eine Auflösung von Bernstein in Schwefelsäure gekocht, so bekommt man, wie gewöhnlich, Gerbstoff und Kohle. Salpetersäure verwandelt den Bernstein in einen harzähnlichen Körper, und löst ihn dann auf.

Wird fein geriebenes Bernsteinpulver mit einer Auflösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali gekocht, so wird wenig oder kein Harz ausgezogen, aber sehr viel Bernsteinsäure. Aus dem ungelösten Bernsteinpulver zieht reines Wasser Harzalkali heraus, und läßt dann Bernsteinbitumen ungelöst. Ich bin überzeugt, daß man durch Kochen von äußerst fein geriebenem Bernstein mit einer alkalischen Lauge, und Ausziehen des ungelösten Theils mit warmer verdünnter Salzsäure, alle Bernsteinsäure aus dem Bernstein erhalten kann, ohne Nachtheil für die Anwendbarkeit des Rückstandes zum Schmelzen für die Bereitung von Bernsteinfirniß. Digerirt man Bernsteinpulver mit in Alkohol aufgelöstem Kalihydrat, so wird das Harz-Alkali mit der Säure in der Flüssigkeit aufgelöst, aber ersteres wird durch Wasser größtentheils gefällt.

Drapiez hat die Zusammensetzung des Bernsteins folgendermaßen angegeben: Kohlenstoff 80,59, Wasserstoff 7,31, Sauerstoff 6,73, Asche 3,27 (bestehend aus 1,54 Kalkerde, 1,1 Thonerde, 0,63 Kieselerde), Verlust 2,1.

Diese Angaben können nur Approximationen sein, da sie von Analysen der durch trockene Destillation erhaltenen Producte des Bernsteins, und von den relativen Quantitäten, die Drapiez von diesen Producten vom Bernstein von Trahenières erhielt, abgeleitet worden sind.

Der Bernstein wird, außer su Schmucksachen, in der Pharmacie zu Bereitung verschiedener, besonders durch seine trockene Destillation erhaltener Heilmittel, und in den Künsten zu Bernsteinfirniß angewendet. Zu letzterem Endzweck schmilzt man den Bernstein bei sehr gelinder Hitze, bis daß er vollkommen flüssig ist, ohne aber braun gebrannt zu sein, und löst dann einen Theil des so erhaltenen Harzes in 3 Th. guten Leinölfirnisses auf, und verdünnt darauf die Auflösung mit Terpenthinöl.

Retinit oder Retinasphalt wird ein fossiles Harz genannt, welches weniger häufig mit den Braunkohlen vorkommt. Es bildet länglich runde Stücke, bisweilen mehrere Loth schwer, umgeben von einer unebenen, schmutziggrauen Rinde; es hat einen harzartigen Bruch, meistens aber von geringerem Glanz als gewöhnliches Harz, ist selten durchsichtig, bisweilen durchscheinend, und meistens undurchsichtig von grauer, graugelber, brauner oder rother Farbe. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,07 und 1,35. Der Retinit schmilzt ziemlich leicht, aber schwerer als gewöhnliches Harz, entzündet sich leicht, und brennt mit leuchtender, rußiger Flamme, mit Rauch und einem nicht unangenehmen, dem von Bernstein ähnlichen Geruch. Nach dem völligen Verbrennen hinterläßt er ein wenig Asche. Man kann nicht annehmen, daß alle in den Braunkohlenlagern verschiedener Länder gefundenen Harze dieselbe Gleichheit in der Zusammensetzung haben sollen, wie z. B. Bernstein, welcher bloß aus einer einzigen Species zu bestehen scheint, aber ihre Zusammensetzung stimmt darin überein, daß sie, wie der Bernstein, aus zwei Harzen bestehen, einem in Alkohol, am besten aber im wasserfreien Alkohol und im alkoholhaltigen Aether löslichen, und einem andern in diesen unlöslichen, deren relative Quantitäten veränderlich sind.

Die vollständigste Untersuchung vom Retinit ist die von Bucholz mit einer in einem Braunkohlenlager bei Halle gefundenen Art. 100 Theile davon, als Pulver mit wasserfreiem Alkohol behandelt, hinterließen 9 Theile unaufgelöst. Der aufgelöste Theil war ein Harz, welches noch den allgemeinen Character der Pflanzenharze hatte. Nach Abscheidung des Alkohols hatte es eine gelbbraune Farbe, war im Wasser unauflöslich, in Alkohol von 0,833 auflöslich, aber um soviel mehr in warmem als

in kaltem, daß die im Kochen gesättigte Auflösung bein Erkalten ganz dick wurde; im kalten wasserfreien Alkohol war es eben so leicht auflöslich, wie im warmen. Die Farbe der Auflösung war rothgelb. Von reinem Aether wurde dieses Harz sehr unbedeutend aufgelöst; aber der gewöhnliche unrectificirte Aether von 0,78 löste es eben so gut wie wasserfreier Alkohol auf. Terpenthinöl und Petroleum lösten dasselbe ebenfalls nicht auf; fette Oele nahmen dasselbe mit Hülfe der Wärme, aber doch nur schwer auf. Mit Alkali verband es sich leicht, aber die Verbindung war in alkalischem Wasser unlöslich, und schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Reiner Wasser löste die Verbindung leicht mit braungelber Farbe auf, und ein Zusatz von Alkali schlug sie wieder nieder. - Der in Alkohol unlösliche Theil des Retinits war in Wasser unlöslich. In kochendem reinen Aether von 0,715 wurde eine sehr geringe Quantität aufgelöst, die sich beim Erkalten wieder niederschlug. Kochende Oele lösten denselben schwer auf, und auch kaustisches Kali nahm denselben im Kochen auf. Erhitzt schmolz er schwierig, zersetzte sich dabei und wurde, unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, schwarz. - Bei trockener Destillation erhielt Bucholz von dem ganzen Retinit eiz braungelbes Oel von der Consistenz des Leinöls, welches zuletzt braun und dick wie Syrup wurde; ferner einige Tropfen sauren Wassers mit Essigsäure, ohne Ammoniak und ohne Bernsteinsäure, und es entwickelte sich Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas.

Éin anderer Retinit von Bovey in England, von Hatchet untersucht, gab 55 Th. in Alkohol löslichen, und 42 unlöslichen Harzes, welches Hatchet Bitumen nannte. Ein anderes vom Cap Sable in Nordamerika, untersucht von Troost, gab  $55\frac{1}{2}$  in Alkohol löslichen, und  $42\frac{1}{2}$  unlöslichen Harzes, nebst  $1\frac{1}{2}$  Asche, aus Thonerde und Risenoxyd bestehend.

Thomson hat ein ähnliches, aber in seinem chemischen Verhalten abweichendes fossiles Harz von Highgate-Hill in England beschrieben. Es ist gelbbraun, durchsichL

ę

1

Ł

Ł

ł

٤

tig, harzglänzend, härter als Colophon, weicher als Copal, von 1,046 spec. Gewicht, ohne Zersetzung schmelzend, wobei es nicht unangenehm riecht, und ohne Rückstand mit Flamme verbrennend. Von Alkohol wird es sehr unbedeutend aufgelöst und von Wasser gefällt. Von Aether wird es undurchsichtig, weißs, leicht zerdrückbar, ohne sich aber bedeutend aufzulösen. Von Schwefelsäure wird es verkohlt. Salpetersäure zersetzt dasselbe, wobei ein Theil mit rother Farbe ungelöst bleibt, ein anderer sich auflöst und von Wasser gefällt wird. Von Essigsäure, so wie von Alkalien, wird es nicht aufgelöst. Dieses Harz fand sich in einzelnen Klumpen bei Durchgrabung eines hohen Hügels, und es ist wahrscheinlich nicht von gleichem Ursprung, wie das in Braunkohlenlagern vorkommende.

Bergtalg (Hatchetin, Schererit) kommt sehr selten vor; man hat ihn in England bei Merthyr-Tydwill, in Schottland bei Loch - Fyne (am letztern Orte in einem Torfsumpf auf Wasser schwimmend), bei St. Gallen in der Schweiz mit Braunkohlen, die davon zum Theil durchtränkt sind, gefunden. Der Bergtalg bildet gelbe, oder meist weilse, theils blättrige, theils körnige Massen, ist theils durchsichtig, theils undurchsichtig und von Perlmutterglanz. Er ist geschmack- und geruchlos, leicht schmelzbar. läßt sich ohne bedeutende Zersetzung überdestilliren, ist im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, und wird von den Alkalien weder aufgelöst noch verseift. Da diese Substanz wahrscheinlich von nicht identischen organischen Substanzen herrührt, so sind auch die von verschiedenen Orten gefundenen Arten davon in ihren Eigenschaften nicht ganz gleich. Es sind drei Arten davon untersucht worden: 1) yon Merthyr-Tydwill, von Conybeare, welcher denselben Hatchetin nannte. Dieses füllt kleine, von Kalkspath umgebene Gänge in dem dortigen, zur Steinkohlenformation gehörigen Eisenerz aus. Die Farbe ist hellgelb, grüngelb, in dünnen Theilen durchsichtig. Es schmilzt bei + 76°,6, geht bei der Destillation mit bituminösem Geruch über, und hinterläßt wenig Kohle. Es ist in Aether

auflöslich, und läßt nach freiwilliger Verdunstung desselben weiche geruchlose Tropfen zurück. 2) Der von Loch-Fyne ist farblos, leichter als Wasser, voll von Luftblasen, hat 0,6078 spec. Gewicht, und nach dem Schmelzen 0,983, schmilzt bei + 47°, und destillirt bei + 143° über. Geschmolzen ist er durchsichtig, wird aber beim Gestehen unklar. Wird von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Petroleum aufgelöst, aber die in der Wärme gesättigte Auflösung läßt beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten fallen. Von kaustischem Alkali wird er nicht 3) Der von St. Gallen ist von Stromever angegriffen. untersucht, welcher denselben Schererit nannte. Er kommt theils in einzelnen Gruppen vor, theils überkleidet er Stücke von Holz, die auch inwendig davon durchdrungen sind, und deren ursprünglicher Zustand dadurch weit weniger verändert ist. Er ist farblos, durchscheinend, perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, etwas schwerer als Wasser, fühlt sich fett an, ist leicht zu zerdrücken. schmilzt bei + 45°, und wird dabei durchsichtig. Die geschmolzene Masse erhält sich oft nach dem Erkalten noch flüssig, und erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen, aus vierseitigen Nadeln zusammen gewebten Masse. Wird die erkaltete, aber noch flüssige Masse mit einem fremden Körper berührt, so erstarrt sie sogleich \*). Er destillirt unverändert über, und bei der Condensation der Dämpfe schießt er in Krystallen an. Beim Hindurchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre scheint er nicht zersetzt zu werden. In offener Luft entzündet er sich und verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme und einem nicht unangenehmen Geruch, ohne Rückstand zu lassen. Vom Wasser wird er nicht aufgelöst. In Alkohol löst er sich leicht auf; die Auflösung ist farblos, wird von Wasser milchicht, und setzt beim freiwilligen Verdunsten das Aufgelöste in Krystallen ab. Aus der kochendheiß gesättigten Auflösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil

<sup>\*)</sup> Phosphor und Schwefel zeigen diese Erscheinung unter gewissen Umständen ebenfalls.

aus. Aether löst denselben in noch größerer Menge auf und setzt ihn beim Verdunsten krystallisirt ab. Mit fetten und flüchtigen Oelen läßt er sich zusammenschmelzen. In Chlorgas wird er unter Absorption des Gases zuerst flüssig, und darauf schiefst eine Verbindung mit Chlor zu einer körnigen Masse von einem angenehmen aromatischen Geruch an, die nicht mehr von dem überschüssigen Chlor angegriffen wird, nicht sauer reagirt, nicht schmilzt, sich überdestilliren läßt, wobei jedoch etwas Kohle zurückbleibt und sich Salzsäure entwickelt. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst den Bergtalg leicht auf, zersetzt dabei aber etwas, wird schwarzbraun, und hinterläßt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ein auflösliches Barytsalz. Salpetersäure verändert ihn schwierig, zersetzt ihn aber doch, wenn sie concentrirt und heiß ist. Salzsäure und Essigsäure wirken nicht darauf, eben so wenig kaustische Alkalien.

£

Der Theil des Bergtalgs, welcher in das Holz eingesogen ist, läßt sich leicht durch Alkohol ausziehen, und die Farbe der Auflösung ist durch eine andere mitfolgende Substanz schwach gelblich. Mit Wasser vermischt, giebt sie eine weiße Milch, auf die sich eine rahmartige Masse erhebt, die in der Kälte aus kleinen Krystallen besteht, aber die Milch erhält sich in allen Temperaturen zwischen 0° und + 60° stets unverändert. Nach dem Abdampfen in der Wärme hinterläßt sie ein nicht krystallisirtes, braungelbes, durchsichtiges Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur wie warmes Wachs weich ist und sich übrigens chemisch wie das krystallisirte und farblose verhält. Bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols erhält man es wie das andere krystallisirt.

Honigstein kommt in einem Braunkohlenlager bei Artern in Thüringen in den Klüften des bituminösen Holzes vor. Er ist ein, dem Bernstein im Aeußern vollkommen ähnliches, krystallisirtes Salz, nämlich honigsteinsaure Thonerde. Die Grundform der Krystalle ist ein Quadrat-Octaëder, sie kommen aber auch nicht selten in secundären Formen vor, sind selten vollständig, und oft auf der

## Honigsteinsäure.

Oberfläche rauh und zerfressen. Der Honigstein ist durchsichtig, gelb oder rothgelb, wird beim Reiben negativ elektrisch, hat 1,58 bis 1,66 spec. Gewicht, und brennt sich im Feuer weils. Als feines Pulver mit Wasser gekocht, zieht dieses ein saures Salz aus. Säuren verwandeln denselben in saures Salz und lösen ihn auf. Kaustische Alkalien lösen ihn auf, die kohlensauren zersetzen ihn, und ziehen die Säure mit Hinterlassung der Thonerde aus. Der Honigstein besteht, nach der Analyse von Wöhler, aus 14,5 Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure, und 44,1 Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 mal so groß wie der der Base ist, und welches bei einer dem Kochpunkt der Schwefelsäure nahe kommenden Temperatur ohne Zersetzung der Honigsteinsäure ausgetrieben wird. Außerdem enthält der Honigstein eine Spur von Harz, welches die Ursache seiner Farbe und vielleicht auch des aromatischen Geruchs ist. den er beim Glühen verbreitet.

Honigsteinsäure. Ich habe schon im I. Th. dieses Werks pag. 593. die Honigsteinsäure nach den Angaben abgehandelt, welche durch die Versuche von Klaproth, dem Entdecker derselben, und die von Vauquelin, welcher diese Entdeckung bestätigte, bekannt waren. Wöhler hat später eine vollständigere Untersuchung darüber angestellt, deren Resultate von denen der ältern Chemiker abweichen, so daß ich sie hier anführen zu müssen glaube.

Diese Säure wird aus dem Honigstein erhalten, wenn man denselben als feinstes Pulver mit kohlensaurem Ammoniak kocht, wobei sich kohlensaures Gas entwickelt und die Thonerde sich abscheidet; da das aufgelöste honigsteinsaure Ammoniak etwas Thonerde enthält, so muß man es nach dem Abdampfen krystallisiren lassen. Die reinen Krystalle werden in Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von Bleizucker gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, wobei ein farbloses, kaum krystallinisches Pulver zurückbleibt, welches nach der Auflösung in kaltem Alkohol und freiwilliger liger Verdunstung desselben in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln anschießt. Die so erhaltene Säure hat einen scharf sauren Geschmack, verändert sich nicht in der Luft. verträgt einen hohen Wärmegrad, selbst bis zum Kochpunkt der Schwefelsäure, ohne sich zu zersetzen, und verkohlt sich zuletzt, ohne zu schmelzen. Der trocknen Destillation unterworfen, wird sie zersetst und giebt ein krystallisirtes, schmelzbares, saures Sublimat, welches eine brenzliche Säure zu sein scheint. Es bleibt dabei viel Kohle zarück, es bildet sich aber kein brenzliches Oel, und man bemerkt nicht die geringste Spur von brenzlichem Geruch. In Wasser ist sie leicht auflöslich; zur Syrups-Consistenz abgedampft, bildet sich auf der Oberfläche eine Rinde, ohne daß aber die Saure weiter anschießt, sondern sie bleibt nach dem Eintrocknen als ein weißes Pulver zurück. Auch von kaltem Alkohol wird sie leicht aufgelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung sie krystallisirt. Vom kochenden Alkohol wird sie aber auf eine, weiter unten anzugebende, besondere Art verändert. Concentrirte Schwefelsäure greift dieselbe in der Kälte nicht an, in der Wärme löst sie dieselbe auf, ohne sie zu zersetzen, und die Schwefelsäure läst sich davon, mit Zurücklassung der unveränderten Honigsteinsäure, abdampfen. Von concentrirter rauchender Salpetersäure wird sie, selbst im Kochen nicht aufgelöst, und die Salpetersäure läßt sich, ohne die mindeste Einwirkung auf die Honigsteinsäure, davon abdestilliren. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht.

Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bildet sie eigene Salze, die sich beim Glühen mit Hinterlassung von sehr viel Kohle zersetzen, und die dabei keine Producte zu geben scheinen, die Wasserstoff enthalten. Ihre Sättigungscapacität ist, nach einem Mittel von mehreren Versuchen, 16,18.

Kalisalz. a) Neutrales, krystallisirt in unregelmäfsigen strahligen Krystallen. b) Saures, erhält man, wenn eine etwas concentrirte Auflösung des neutralen so lange mit Salpetersäure vermischt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf man die Flüssigkeit erhitzt, bis III. 71

# Honigsteinsäure.

sich das niedergeschlagene Salz wieder aufgelöst hat. Bein hangsamen Erkalten krystallisirt es dann in sechsseitigen unsymmetrischen Prismen mit schief angesetzter Endfläche Es schmeckt und reagirt sauer, ist so schwerlöslich wit Weinstein, und giebt beim Erhitzen zuerst Krystallwasse. bläht sich dann sehr stark auf und verkohlt sich in einer Augenblick. Dieses Salz ist von Vauquelin als Honigsteinsäure beschrieben worden. Das Natronsalz schiefs in feinen, seidenglänzenden Nadeln an. Das Ammoniaksalz schießt in ziemlich großen, durchsichtigen, glänzerden Krystallen an, und zwar, je nach verschiedenen, noch nicht recht ausgemittelten Umständen, in zwei verschiedenen Formen, die beide gerade geschobene Prismen sind. In beiden Formen reagirt das Salz schwach samer, und in beiden ist es auf derselben Sättigungsstufe enthalten, und sie sind entweder durch verschiedenen Wassergehalt verschieden, oder sie gehören zu den Beispielen von doppelter Form (Dimorphismus), die man bei mehreren anderen Salzen entdeckt hat, je nachdem sie während des Erkaltens oder beim langsamen Abdampfen in einer Tenperatur zwischen + 25° und 35° krystallisiren. Das eine Salz erhält sich in der Luft eine Zeit lang unveränden, wird dann milchweiß, undurchsichtig, ohne aber seine Form zu verlieren. Das andere wird, so wie es aus der Flüssigkeit genommen wird, undurchsichtig, körnig, bröcklig, es mag nun zum Trocknen auf feuchtem Papier liegen oder in einer gut verkorkten Röhre enthalten sein, und ohne daß es dabei Wasser zu verlieren scheint. Bisweilen erhält sich die eine Hälfte eines Krystalles klar, und bleibt nachher auch beständig so. Das Kalksals fällt in weißen Flocken nieder, die nach dem Trocknen weiche, wie Bergkork leichte, aus feinen, seidenglänzenden Nädelchen bestehende Massen bilden, und enthält etwas mehr als 21 Proc. Wasser. Das Thonerdesalz ist der natürliche Honigstein. Wird eine Auflösung von Alaun durch das Ammoniaksalz gefällt, so enthält der Nieder. schlag 9,5 Procent Thonerde und 48 Proc. Wasser. Es scheint dieses ein saures oder ein Doppelsalz zu sein. --

Die übrigen honigsteinsauren Salze sind schon nach den Angaben von W. im II. B. unter den Salzen beschrieben worden.

Durch Alkohol veränderte Honigsteinsäure. Wird eine Auflösung von Honigsteinsäure in wasserfreiem Alkohol eine Zeit lang gekocht und dann abgedampft, so erhält man nicht wieder Honigsteinsäure, sondern es bleibt ein dunkelbrauner Syrup zurück, der zu einer festen. durchsichtigen Masse, ohne die geringsten Spuren von Krystallisation, eintrocknet. Wasser darauf gegossen, zieht sich anfangs von ihrer Oberfläche, wie von einem Harze, zurück und läßt sie trocken, und erst nach einiger Zeit wird sie oberflächlich weiß, undurchsichtig, was sich allmählich durch die ganze Masse hindurch fortpflanzt, indem sich eine emulsionartige, saure Flüssigkeit bildet. Die abgeschiedene unauflösliche Substanz ist ein weißes, geschmackloses Pulver, welches leicht schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie verbrennt wie ein Harz und bei der trocknen Destillation verkohlt sie sich, ohne zu sublimiren. Sie ist in Alkohol auflöslich und wird daraus von Wasser gefällt. Die Auflösung reagirt sauer. Dieser Körper ist eine in kaltem Wasser unlösliche, in kochendem etwas lösliche Säure, die sich mit Basen verbindet. Das Ammoniaksalz ist in Wasser auflöslich und schiefst nach dem Abdampfen zu einer krystallinischen, saver reagirenden und bitter schmeckenden Salzmasse an. Aus ihrer Auflösung schlägt Salzsäure die Säure nieder. Nach Wöhler kommt dieselbe der Benzoësäure noch am nächsten, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, daß sie bei der trocknen Destillation zerstört wird.

Steinkohle. Diese Substanz, welche aus den Ueberresten größerer vegetabilischer Massen zu bestehen scheint, stammt aus einer weit älteren Periode des Erdkörpers, als die vorhergehenden. Die Steinkohlen kommen in, zuweilen sich sehr weit erstreckenden, Lagern von einem oder einigen Zollen bis zu mehreren Fuß Mächtigkeit vor, und es ist dabei ein sehr merkwürdiger Umstand, daß hierbei die Steinkohlen nicht selten in mehreren getrennten Schichten

71 \*

# Steinkohle.

von verschiedener Mächtigkeit über einander gelagert sint; man hat dergleichen Schichten schon über 100 zählen körnen; sie wechseln dann mit gewissen Gebirgsarten ab, die überall, wo Steinkohlen vorkommen, dieselben sind. Sie sind vorzüglich eine eigene, zuweilen sehr grobkömig-Sandsteinart und Schieferthon, voll von Petrefacten, die seltener Fische, sehr oft aber Farnkräuter von bisweilen sehr colossaler Größe sind, und die man an manchen Orten nod anf ihrer Wurzel sitzend versteinert gefunden hat; feme Gräser \*) u. dgl.; außerdem häufig feuerfester Thon, Mergel, Thonstein mit versteinerten Wurzeln, Aesten und ganza Stämmen; eine Art von Eisenerz, das aus einem Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat besteht, und woraus das meiste Eisen in Europa gewonnen wird; und endlich Quarzgerölle, die durch eisenhahigen Sand zusammengebacken sind \*\*). Aus diesen Verhälmissen findet man, dass die Umstände, welche die Steinkollen-Bildung verursachten, auf derselben Stelle sich öfters wiederholt und sehr langsam und ruhig müssen gewirkt haben. Das Material, woraus die Steinkohlen entstanden sind, läßt sich jetzt nicht mehr erkennen; betrachtet ma aber die Lagerung der Steinkohlen näher, die gewöhnlich immer die Gestalt eines Bassins oder einer Mulde hat, 10 wird man zur Vermuthung veranlasst, dass sich das Material dazu ungefähr auf dieselbe Weise angesammelt habe. wie sich noch heut zu Tag der Torf bildet; daß aber ihre Bildung von Zeit zu Zeit dadurch unterbrochen wurde, dals die fertig gebildeten mit Erdschichten überdeckt wu-

<sup>\*)</sup> Die Masse von diesen ist gewöhnlich in Steinkohle umgewandelt, sie haben aber in der sie umgebenden Gebirgsart sehr vollständige Abdrücke ihrer Form hinterlassen.

<sup>\*\*)</sup> Diese Petrefacten sind die von zerstörtem Holz übrig gebliebenen Räume, die während der Zerstörung des Holzes sich allmählich mit Kieselerde in Calcedonform ausfüllten, wobei nicht seiten die Saftringe eine andere Farbe haben, 'als die Zwischerräume, so daß der Stein auf eine täuschende Art wirklichen Holze gleicht, da das Mark des Holzes vor Eintretung diese Prozesses verfault war, so geschah es, daßs sich die dadurch entlich hende Höhlung inwendig mit kleinen Quarzkrystallen bekleides konnte, ohne sich aber auszufüllen,

den, die, mit Wasser gemengt, darüber flossen, und über welchen die Steinkohlen-Bildung von Neuem anfing und so lange fortfuhr, bis sie von einer neuen Ueberschwemmung bedeckt wurde. — Die Steinkohlen finden sich in allen Ländern der Erde, vom Aequator bis zu den äußersten Polarländern, und geben dadurch den Beweis, daß während ihrer Bildungsperiode die Polarländer nicht so kalt waren, wie jetzt. In Schweden kommen Steinkohlen nur auf der westlichen Küste von Schonen, bei Höganäs, aber nur in wenig mächtigen Lagern, vor, und auch diese sind nur eine zwischen den Braunkohlen und den eigentlichen Steinkohlen liegende Art.

Die chemische Natur der Steinkohlen ist noch sehr wenig untersucht. Ibr spec. Gewicht geht von 1,16 bis 1,3. Beim Erhitzen schmelzen mehrere Arten davon und lassen, nach dem Brennen in offener Luft bei mäßigem Luftzug oder in Destillationsgefäßen, eine schwer entzündliche, metallglänzende Kohlenmasse, die Coaks der Engländer, zurück, andere dagegen schmelzen nicht und hinterlassen eine unzusammenhängende Kohlenmasse. Alle geben bei völliger Verbrennung Asche in sehr ungleichen Mengen, die hauptsächlich aus Kieselerde und Thonerde besteht, und dabei noch Eisenoxyd, Kalkerde und zuweilen Talkerde in geringer Menge enthält, Phosphorsaure Salze und Chlormetalle finden sich darin nicht, Einige verbrennen mit einer starken, leuchtenden Flamme, wie z. B. die englische Cannel-Kohle (Candle-coal), die Steinkohle von Höganäs, andere geben nur wenig Flamme. Die Hauptmasse der Steinkohlen ist in allen Auflösungsmitteln unauflöslich. Aus einigen Arten zieht Aether eine geringe Menge einer schwarzen, pechartigen Substanz aus. Man könnte fast die Steinkohlenmasse mit dem unlöslichen Theil des Bernsteins und Retinits vergleichen, nur dals jene gefärbt wäre. Indessen enthalten die Steinkohlen sehr oft einen Bestandtheil, der in letzteren fehlt, nämlich Stickstoff, weshalb sie bei der Destillation Ammoniak geben; denn unter den bei der Gasbeleuchtung mit Steinkohlengas erhaltenen Nebenproducten, bekommt man oft

ï

Ł

# Asphalt.

so bedeutende Mengen von Ammoniak, daß es benun werden kann. Die elementare Zusammensetzung der mlöslichen Masse der Steinkohlen, mit Ausnahme der zufälligen, die Asche bildenden Bestandtheile, ist von Thomson, Crum und Karsten untersucht worden. Die Versuche des ersteren haben jedoch so unwahrscheinliche und unzuverlässige Resultate (von 61 bis 16 Proc. Stickstoff, und in der Cannel-Kohle bis 21,56 Proc. Wasserstoff) gegeben, daß ich sie wohl nicht anzuführen brauche. Die letzteren dagegen haben den Stickstoffgehalt außer Acht gelassen. Crum fand in Splint-coal 70,9 Kohlenstoff, 24,8 Sauerstoff und 4,3 Wasserstoff; in Cannel-coal 72,2 Kohlenstoff, 21,0 Sauerstoff und 6,8 Wasserstoff. Karsten fand in derselben Art von Cannel-coal 74,83 Kohlenstoff, 19,72 Sauerstoff und 5,45 Wasserstoff. In Steinkohle von Newcastle fand Karsten 84,99 Kohlenstoff, 11,78 Sauerstoff und 3,23 Wasserstoff. Im Allgemeinen beträgt der Kohlenstoffgehalt der Steinkohlen zwischen 75 und 90 Proc. Bei einer Art, der von Wilkesbarre in Nord-Amerika, betrug er 96 Proc. In der Kilkennykohle aus England variirt der Sauerstoffgehalt zwischen 6 und 20, und der Wasserstoffgehalt zwischen 1 und 6 Proc.

Die Producte, welche die Steinkohlen bei der trodnen Destillation geben, werde ich weiter unten bei Beschreibung dieser Operation anführen. Gepulverte Steinkohle, auf dieselbe Weise wie Holzkohle (pag. 923.) mit Salpetersäure behandelt, giebt denselben Gerbstoff und zugleich eine harzartige Substanz, die nach Abdampfung der Säure und Auflösung des Gerbstoffs in Wasser ungelöst zurückbleibt. — Die Anwendung der Steinkohlen als Brennmaterial ist allgemein bekannt.

Asphalt oder Judenpech wird eine schwarze, im Aeußern der Steinkohle nicht unähnliche Substanz genannt, die wie organische Körper zusammengesetzt ist, über de ren Ursprung man aber keine Vermuthung hat. Er kommi in den jüngeren, offenbar durch Wasser zusammengeführten Gebirgsarten, zuweilen in großen Lagern vor, wie dießs z. B. auf der Insel Trinidad der Fall ist, wo das Lager, mitunter in getrennten Stücken, zu Tage liegt. Der größte Theil des im Handel vorkommenden Asphalts kommt vom todten Meere, welches denselben an seine Ufer auswirft, wo man ihn sammelt und woher er den Namen Judenpech hat. Auch von Trinidad und anderen Orten wird viel erhalten, und er gehört ülerhaupt zu den nicht selten auf der Erde vorkommenden Substanzen.

Der Asphalt ist pechschwarz und auf dem Bruch wie Pech glänzend. Durch Reiben wird er negativ elektrisch. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,07 and 1,2, meistens ist es 1,13 bis 1,16. Er schmilzt bei dem Kochpunkt des Wassers, ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme und dickem Rauch, und hinterläßt wenig Asche. Bei der trocknen Destillation gieht er ein eigenes brenzliches (bituminöses) Oel, sehr wenig Wasser mit Spuren von Ammoniak, brennbare Gase, und hinterläßt ungefähr 4 seines Gewichts Kohle, nach deren Verbrennung eine Asche zurückbleibt, welche Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und zuweilen etwas Kalkerde und Manganoxydul enthält. - Der Asphalt läßt sich, nach John, durch verschiedene Auflösungsmittel in drei verschiedene Substanzen zerlegen. Wasser zieht daraus nichts aus. Wasserfreier Alkohol löst aus dem feingeriebenen Asphalt 5 Proc. seines Gewichts eines gelben Harzes aus, das nach Abdampfung des Alkohols klebrig zurückbleibt, sich auch in wasserhaltigem Alkohol, und vorzüglich leicht im Aether auflöst. Dieses Harz reagirt nicht auf freie Säure. Aus dem im wasserfreien Alkohol nicht lösbaren Theil zieht Aether 70 Proc. vom Gewicht des Asphalts eines, die Auflösung braun färbenden Harzes aus. Dasselbe bleibt nach Abdampfung des Aethers zurück, hat eine schwarze oder schwarzbraune Farbe, und ist in flüchtigen Oelen und Petroleum leichtlöslich. Der in Aether nicht auflösbare Theil des Asphalts wird von Terpenthinöl, Petroleum sehr leicht, und von Lavendelöl etwas schwerer aufgelöst.

Alle diese drei harzartigen Bestandtheile werden zusammen durch Digestion in Anisöl, Rosmarinöl, Terpenthinöl, Baumöl, Hanföl, Wallnuſsöl und Leinöl aufgelöst.

# 1122 Naphtha und Petroleum oder Steinöl.

Jedoch lassen die fetten Oele und Terpenthinöl einen in ihnen unlöslichen Rückstand. Schwefelsäure löst schwierig eine Portion Asphalt auf, und bildet durch Digestion damit eine geringe Menge Gerbstoff. Salpetersäure verwandelt denselben nach längerer Einwirkung zuerst in einen braunen, schwer schmelzbaren, in Alkohol löslichen, durch Wasser fällbaren, bitteren, harzartigen Stoff, der 37 Proc. seines Gewichts beträgt, und durch noch länger fortgesetzte Einwirkung in Gerbstoff, welcher, nach den Versuchen von Proust und Chevreul, zugleich eine geringe Menge Kohlenstickstoffsäure enthält. Kaustisches Kali löst eine bedeutende Menge Asphalt auf, kohlensanres Kali wirkt nicht darauf. Ammoniak, sowohl kaustisches als kohlensaures, nimmt 0,04 seines Gewichts auf. Diese Auflösungen sind nach der verschiedenen Concentration braun oder schwarz.

Der Asphalt wird theils als Cement zum Wassermörtel, theils zu dem schwarzen Firniß gebraucht, womit die Blechwaaren überzogen, oder wie man es auch nennt, japanirt werden. Einen solchen Firniß erhält man durch Auflösung von 12 Th. geschmolzenem Bernstein, 2 Th. Colophon und 2 Th. Asphalt in 6 Th. Leinölfirniß und 12 Th. Terpenthinöl.

Naphtha und Petroleum oder Steinöl nennt man flüchtige Oele mineralischen Ursprungs. Man vermuthet, daß auch sie Producte von zerstörten organischen Körpern seien, da sie immer in den durch Wasser gebildeten Erdschichten vorkommen und zuweilen Producte von dem Prozeß der Steinkohlen-Bildung zu sein scheinen. Man findet sie an sehr vielen Orten, am häufigsten jedoch in Asien. Die reinere Sorte kommt in der größten Menge in Persien, an der nord-westlichen Seite des caspischen Meeres, bei Baku, unweit Derbend, vor. Die Erde besteht daselbst aus einem mit Naphtha durchtränkten Thonmergel. Man gräbt hier Brunnen von 30 Fuß Tiefe, in denen sich die Naphtha nach und nach in bedeutender Menge ansammelt und dann ausgeschöpft wird. An einigen Stellen in der Nähe dunstet sie aus Oeffnungen in der Erde in solcher Menge aus, daß sie sich entzünden läßt und dann so lange zu brennen fortfährt, bis man sie auslöscht, über welchem Feuer die Einwohner nicht selten ihre Speisen kochen. Die weniger reine Sorte von Petroleum kommt hauptsächlich aus dem Lande der Birmanen. Die Stadt Rainanghong ist der Mittelpunkt eines kleinen Distrikts, in welchem sich mehr als 500 Petroleum-Brunnen in voller Wirksamkeit befinden. Das Land besteht aus einem sandigen Thon, der auf abwechselnden Schichten von Sandstein und verhärtetem Thon ruht. Darunter liegt ein mächtiges Lager von blaßblauem Thonschiefer, der zu dem von der Steinkohlenformation gehört, und dieser, welcher unmittelbar auf Steinkohlen ruht, ist mit Petroleum durchtränkt. Die Brunnen werden einige Fußs tief in das Thonschieferlager gegraben, worin sich dann das Petroleum ansammelt, und es ist bemerkenswerth, dass das Petroleum aus diesem Erdreich so alle Feuchtigkeit verdrängt hat, daß sich in den Brunnen gar kein Wasser mit ansammelt. Bei Coalbrookdale in England hat man eine ähnliche Quelle von Petroleum, die aus einem Steinkohlenlager entspringt. Uebrigens finden sich diese Hüchtigen Oele noch an sehr vielen Orten in größerer oder geringerer Menge, und gewöhnlich dringen sie mit Quell- und Brunnenwasser hervor, auf dem sie schwimmen und von dem sie abgenommen werden. An den Capverd'schen Inseln hat man Petroleum in großen Massen auf dem Meere schwimmen und seine Oberfläche bedecken gesehen; fast immer sieht man es hervorkommen, wo Steinkohlenlager in der Nähe von thätigen Vulcanen liegen. In Europa wird das Petroleum in der größten Menge bei Amiano im Herzogthum Parma, und in einem Thale am Berge Zibio in der Gegend von Modena gewonnen; die reinste europäische Naphtha kommt von Monte Ciaro, unweit Piacenza. An allen diesen Orten kommt das Steinöl mit Wasser hervor. In Schweden wurde Petroleum in geringer Menge von v. Tilas in Brunnen am Osmundsberge in Dalarna gesammelt, hörte aber bald auf, sich zu zeigen. Das Merkwürdige dabei

ł

# 1124 Naphtha und Petroleum oder SteinöL

war, daß diese Gegend ans Uebergangskalk besteht, der ganz nahe von Granit umschlossen ist und keine von dea jüngeren Gebirgsarten enthält; dieses Petroleum mußs daher seinen Ursprung in dem Alaunschieferlager haben, auf welchem der Kalkstein des Osmundsberges aller Wahrscheinlichkeit nach ruht.

Hinsichtlich der chemischen Natur ist die Naphtha eis ziemlich reines flüchtiges Oel, und das Petroleum ein weniger reines, indem es eine gewisse Menge nicht flüchtiger Substanz aufgelöst enthält. Die Naphtha ist farblos oder schwach gelblich, hat 0,753 spec. Gewicht und hinterläßt bei der Destillation mit Wasser einen geringen Rückstand. Das Petroleum ist braungelb, hat 0,836 bis 0,878 spec. Gewicht, ist nicht so dünnflüssig wie die Naphtha, und läßt nach der Destillation mit Wasser viel von einer braunen, zähen und weichen Masse zurück. Beide haben also gleiche Bestandtheile, aber in ungleichen Verhältnissen. Werden sie für sich, ohne Wasser, destillirt, so bekommt man, wie von den natürlichen Balsamen, nur einen Theil des Hüchtigen Oels, und der Rückstand in der Retorte brennt an, wird braun und giebt brenzliche Producte. Die bei der Destillation mit Wasser zugleich mit Wasser zurückbleibende Substanz ist zähe, braun, hält noch eine Portion flüchtiges Oel hartnäckig zurück und ist nicht näher untersucht. Man glaubte, diese Substanz sei durch eine Verharzung des flüchtigen Oeles entstanden; aber diese Vermuthung scheint unrichtig, und jene Substanz eher als eine erdpechartige, in dem Oele aufgelöste Materie zu betrachten zu sein. Es sind nur wenige Versuche über Naphtha und Petroleum von verschiedenen Stellen gemacht, und man kann daher nicht mit Gewilsheit sagen, ob ihr flüchtiges Oel ganz identisch sei, wiewohl diefs allerdings der Fall zu sein scheint.

Die einzige zuverlässige Arbeit, welche wir über Petroleum und Naphtha haben, ist die Untersuchung von de Saussure über das Steinöl von Amiano. Es ist, so wie es aus der Quelle geschöpft wird, hellgelb, durchsichtig, leichtflüssig und von 0,836 spec. Gewicht. Durch

## Naphtha und Petroleum oder Steinöl. 1125

wiederholte Destillationen ohne Wasser, wobei er jedenmal nur den zuerst übergehenden Theil aufing, wurde das Hüchtige Oel von 0,758 spec. Gewicht bei + 19°, und klar, farblos und dünnflüssig, wie Alkohol, erhalten. Es hatte einen schwachen Geruch, keinen Geschmack, kochte bei + 85°,5, ohne sich dabei zu verändern; sein Dampf, mit atmosphärischer Luft bei ihrer gewöhnlichen Temperatur vermischt, dehnt dieselbe, bei + 22°,5, von 100 zu 106,67 aus, und verhält sich in seiner Dichtigkeit zur Luft wie 2,833 : 1000. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme und viel Rufs. Vom Licht und Nach Verlauf von drei der Luft wird es nicht zersetzt. Jahren fand de Saussure dasselbe noch ganz unverändert. Hierdurch wird die Meinung Derjenigen widerlegt, die behaupten, daß die zähe Substanz in diesen Oelen durch die Einwirkung der Luft gebildet sei.

Läßt man die gereinigte Naphtha in atmosphärischer Luft verdunsten, so brennt dieses Gemenge gerade wie ölbildendes Gas und explodirt selbst durch den elektrischen Funken nicht. Wird dasselbe aber zugleich entweder mitetwas Wasserstoffgas oder mit einer größeren Menge Sauerstoffgas gemengt, so entzündet es sich durch den elektrischen Funken, und zerschmettert dabei auch die dicksten Eudiometerröhren. Werden Dämpfe von Naphtha durch eine glübende Porzellanröhre geleitet, so erhält man metallglänzende Kohle in der Röhre, ein brenzliches Oel, gemengt mit Kohle und einer festen, flüchtigen Substanz, die sich bei + 35° daraus in farblosen, durchsichtigen, rhomboidalen Tafeln sublimiren läßt, analog den auf gleiche Weise aus Alkohol und Aether erhaltenen Krystallen; und endlich Kohlenwasserstoffgas im Minimum, aberkeine Spur weder von Kohlensäure noch Wasser. In Wasser ist sie unlöslich, welches aber ihren Geruch annimmt. Wasserfreier Alkohol läßt sich damit in allen Verhältnissen vermischen; Alkohol von 0,82 spec. Gewicht löst bei + 12° 1, und von 0,84 nur 1 seines Gewichts Naphtha auf. Mit Aether, so wie flüchtigen und fetten Oelen, läßt sie sich in allen Verhältnissen vermischen.

# 1126 Naphtha und Petroleum oder Steinöl.

Sie löst im Kochen ungefähr 🕂 ihres Gewichts Schweid auf, der daraus beim Erkalten in schönen, glänzender Nadeln anschiefst, die beim Herausnehmen zerspringen und den Glanz verlieren. Sie löst im Kochen ungefähr ihres Gewichts Phosphor auf; beim Erkalten setzt sich eit Theil Phosphor in Tropfen oder pulverförmig ab, abe nach einigen Tagen bilden sich in der Auflösung prismtische Krystalle von Phosphor. Sie löst 4 ihres Gewichts Jod auf. Chlor hindurch geleitet, zersetzt dieselbe, unter Bildung von Salzsäure, die theils als Gas sogleich entweicht, theils die Flüssigkeit rauchend macht. Wird die Salssäure daraus durch Wasser weggenommen, so bekommt man ein, im Aeußeren der Naphtha ähnliches Oel, aber von 0,884 spec. Gewicht, das etwas weniger brennbar und in wasserfreiem Alkohol leichter löslich ist, als reine Naphtha, auch durch Einwirkung der Säuren leichter verändert wird. In der Kälte wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Naphtha gar nicht, und in der Wärme nur mbedeutend ein. Rauchende, farblose Salpetersäure wird erst in der Wärme davon gelb, scheint aber im Uebrigen die Naphtha nicht zu verändern. Hierdurch läßt sich leicht eine Verfälschung mit Terpenthinöl entdecken, denn eine damit gemengte Naphtha färbt die Säure in wenigen Minuten braun. Von Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt die Naphtha ihr 24 faches Volum, ohne sich aber zu verändern. Kaustische Alkalien vereinigen sich nicht damit, und sie absorbirt ohne alle Veränderung ihr 21 faches Volum Ammoniakgas. Es ist bekannt, daß man die Naphtha zur Aufbewahrung des Kaliums anwendet, weil sie keinen Sauerstoff enthält. Auch verändert sich das Metall darin nicht, wenn das Gefäß gehörig verschlossen ist; hat aber die Luft Zutritt, so wird die Naphtha, wie andere Flüssigkeiten, davon durchdrungen, das Kalium oxydirt sich dann auf Kosten der Luft und umgiebt sich mit einer dicken, braungelben, in der Naphtha unlöslichen Masse, die eine Verbindung von Kali mit einer durch Mitwirkung desselben vielleicht oxydirten Naplitha ist.

Die Naphtha löst Zucker, Gummi und Stärke nicht

anif, dagegen aber verschiedene Harze, wie z. B. das eine Harz im Colophon; sie löst in der Wärme kaum The ihres Gewichts Gummilack und Copal, und Bernstein gar nicht auf. Wachs zerfällt darin, löst sich aber in der Kälte wenig auf; in der Wärme vermischen sie sich in allen Verhältnissen. Cautschuck schwillt darin auf, aber die Naphtha löst kaum voor ihres Gewichts davon auf; im Kochen etwas mehr. Ich verweise übrigens auf Cautschuck pag. 646.

1

1

L

È

Ł

È

Ì

ı

ł

t

ł

Die Zusammensetzung der Naphtha ist von de Saussure untersucht worden. Er ließ 94,5 Milligramme Naphtha in einem großen Ueberschuß von Sauerstoffgas verdunsten, fügte ein kleines, aber genau bestimmtes Volum Wasserstoffgas hinzu und verbrannte das Gemenge durch den elektrischen Funken. Er fand dann, daß die Naphtha, nach Abzug des vom Wasserstoffgase verzehrten Sauerstoffs, 217,7 Cubik-Centimeter Sauerstoffgas aufgenommen hatte, wovon 153,9 C. C. hatten Kohlensäuregas und 63,8 C. C. Wasser gegeben. Diese 153,9 Volumtheile Kohlensäuregas enthalten ihr halbes Volum Kohlenstoff, und die '63,8 Gewichtstheile Sauerstoffgas entsprechen ihrem doppelten Volum Wasserstoffgas. Dadurch wird das Verhältnifs vom Volum des Kohlenstoffs zu dem des Wasserstoffs = 77: 128, was genau wie 3: 5 ist. Daraus folgt also, daß die Zusammensetzung der Naphtha durch C'H' ausgedrückt werden kann, dals ihr Atom 260,51 wiegt, und dals sie in 100 Theilen besteht aus 88,02 Kohlenstoff und 11,98 Wasserstoff. Nimmt man an, daß sich 3 Vol. Kohlenstoff und 5 Vol. Wasserstoff zu einem Volum condensirt haben, so wird das spec. Gewicht ihres Gases 2,872. Wir haben geschen, daß es de Saussure zu 2,833 fand.

Im Canton Neufchatel kommt bei Travers ein von Bitumen durchdrungener kohlensaurer Kalk vor, aus dem man ersteres abdestillirt, wodurch man ein dickes, zähes Destillat von sehr unangenehmem Geruch erhält. Wird diese Masse nachher noch einmal destillirt, so giebt sie eine übelriechende Naphtha und hinterläßt eine Art von Bergtheer, den man in der Schweiz als Wagenschmiere

## Bergtheer.

anwendet. Diese Naphtha reinigte de Saussure von dem fremden riechenden Stoff, und fand sie nachher mit der oben beschriebenen identisch. Er behandelte sie zuerst mit  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure, die nach wochenlanger Berührung und täglicher Umschüttelong eine pechartige, übelriechende Substanz abschied, darauf schüttelte er sie mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser, und hierauf endlich schüttelte er das Oel abwechselnd mit Luft und mit Wasser so lange, als noch letzteres dadurch milchicht wurde, wodurch er die Naphtha rein erhielt. — De Saussure fand übrigens, daß die Naphtha, die durch Destillation von Petroleum von Gabian und aus dem Departement l'Aix in Frankreich erhalten werde, mit der rectificirten Naphtha von Amiano identisch war.

Naphtha und Petroleum werden in der Chemie zur Aufbewahrung des Kaliums und anderer sehr oxydirbarer Metalle angewendet; in der Pharmacie werden sie als Heilmittel gebraucht, und ihre allgemeinste Anwendung ist als Brennmaterial zur Erleuchtung, da wo ihr Rauch nicht beschwerlich werden kann.

Bergtheer, ist ein mineralisches Product, von der Consistenz und Farbe des gewöhnlichen Theers, erhärtet in der Kälte, so dals es sich brechen läßt, hat einen unangenehmen Naphthageruch, und schwimmt auf Wasser. Er läßt sich entzünden und brennt wie Naphtha mit klarer, rußender Flamme, und läßt Asche zurück. Der Bergtheer ist nicht näher chemisch untersucht; er besteht aus einer in Naphtha aufgelösten, und dadurch halb flüssig gemachten, asphaltartigen Substanz, die sich durch Destillation mit Wasser trennen lassen. - Er kommt in Persien, Frankreich, in der Gegend von Clermont, am Puy de la Pège und mehreren anderen Stellen vor. Er wird zu denselben Endzwecken, wie Theer von vegetabilischem Ursprung, nämlich zum Betheeren von Häusern, Tauen u. dgl. angewendet; er macht einen Bestandtheil der Firnisse zur Beschützung des Eisens vor Rost aus, und soll auch zuweilen ein Ingredienz vom schwarzen Siegellack sein.

Eine im Aeußeren, dem gewöhnlichen Pech ganz ähn-

liche Art von Erdpech kommt in denjenigen Gebirgsarten vor, von denen man annimmt, daß sie durch höhere Temperatur geschmolzen und nachher erstarrt seien, und die man daher Urgebirge nennt. Es findet sich darin in sogenannten Drusenräumen, öfters mit krystallisirtem Quara, in dessen Krystallen selbst man nicht selten Tropfen davon eingeschlossen antrifft. Es ist in der Kälte hart und bei + 20° bis 25° zuweilen so weich, daß es fließst. In den Mineraliensammlungen aufbewahrt, erhärtet es allmählich und theilt allen in der Nähe befindlichen Gegenständen den Geruch nach Naphtha mit, die also die Ur-· sache der flüssigeren Consistenz ist. Da die in Drusenhöhlen krystallisirten Mineralien offenbar nach Erstarrung der Erdmasse entstanden und aus einer Auflösung in Wasser angeschossen sind, so ist es klar, daß dieses Erdpech zugleich mit einer solchen Auflösung von außen eingedrungen ist, und also ein Zerstörungsproduct der ältesten organischen Körper sein kann. --- In Schweden kommt es sehr oft in den Eisengruben, wiewohl nur immer in sehr geringen Mengen, vor.

Elastisches Erdpech, fossiles Cautschuck, ist ein seltenes Mineralproduct, welches bis jetzt nur an drei Orten vorkam, nämlich a) in einer Grube, Odin genannt, in Derbyshire, die Gänge von Bleiglanz führt, welche secundären Kalkstein durchschneiden, und worin das Erdpech zwischen Krystallen von Bleiglanz, Blende, Flußspath, Kalkspath und Schwerspath liegt; b) in einer Steinkohlengrube bei Montrelais in Frankreich, wo es auf Gängen in dem der Kohlenformation angehörenden Sandstein zwischen Quarz und Kalkspathkrystallen vorkommt; und c) in einer Steinkohlengrube bei South-Bury in Massachusets. Seine Farbe ist braun oder schwarzbraun, in dünnen Theilen ist es durchscheinend; es ist, wie Cautschuck, elastisch und weich, jedoch auch erhärtet und lederartig, wischt, wie dieses, Bleistiftstriche aus, beschmutzt aber das Papier. Meistens schwimmt es auf Wasser, und hat dann 0,905 spec. Gewicht; manche Stücke sinken darin unter, enthalten aber dann fremde Mineralien. Es schmilzt leicht

# Elastisches Erdpech.

und verändert sich dabei. Stärker erhitzt, entzündet s sich und verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme, und hinterläßt dabei sehr viel, zuweilen bis zu 4 seines Gewichts, Asche, die hauptsächlich aus Kieselerde und Eisenoxyd besteht. Wird das englische in einem Destillationsgefälse geschmolzen, so giebt es saures Wasser und ein flüchtiges, nach Naphtha riechendes Oel, welches weder alkalisch noch sauer reagirt, in Alkohol schwer, und in Aether leicht auflöslich ist, und in der Retorte bleibt eine braune, zähe, in Alkohol und Wasser unlösliche, i Aether und kaustischem Alkali auflösliche Masse. Wird die Destillation noch weiter fortgesetzt, so bleibt nur eine schwarze, glänzende Kohle zurück, und es geht ein brenzliches, zugleich nach Bernsteinöl riechendes, Oel über. Das französische giebt bei der Destillation ein gelbes, bitteres, stinkendes Oel, das leichter als Wasser, und in Alkohol unlöslich ist; es reagirt sauer und ist in Alkali auflöslich. In kaltem Terpenthinöl und in Petroleum schwillt das elastische Erdpech auf. Aether und Terpenthinöl ksen im Kochen, nach Henry d. j., sowohl aus englischen als französischem, eine Art weichen Harzes auf, welche nach dem Abdampfen mit gelbbrauner Farbe und ohne alle Elasticität zurückbleibt; es schmeckt bitter, und beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht des Erdpechs. In Alkohol ist es wenig löslich, aber ziemlich leicht in Kali. Es läßt sich entzünden, und verbrennt mit dem Geruch nach Petroleum. Der im Aether oder Terpenthinöl nicht auflösliche Theil ist eine grauliche, trockne, papierartige Masse, die schwer verbrennt, sich verkohlt, und zum Theil in Kali löslich ist. Werden diese beiden einmal getrennten Bestandtheile wieder mit einander vermischt, so bekommt die Masse die Elasticität des Erdpechs nicht wieder. - Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf elastisches Erdpech. Lange mit Salpetersäure gekocht, giebt es die gewöhnlichen Producte, Harz, Gerbstoff und ein wenig Kohlenstickstoffsäure.

Das elastische Erdpech ist durch Verbrennung mit KupferKupferoxyd von Henry d. j. analysirt worden, der es zusammengesetzt fand aus:

	Von Odin	Von Montrelais.
Kohlenstoff	52,250	58,260
Wasserstoff	7,496	4,890
Stickstoff	0,154	0,104
Sauerstoff	40,100	36,746.

Der bedeutendste Unterschied liegt in dem Wasserstoffgehalt, und ist so groß, daß man wohl eine gro-Isere Verschiedenheit in ihrem übrigen Verhalten erwarten sollte.

Alaunschiefer. Zu diesen Ueberresten einer zerstörten Organisation gehört ohne Zweifel die kohlenartige. brennbare Substanz, von welcher der Alaunschiefer durchdrungen ist, der zuweilen so reich an brennbaren, durch die Destillation verflüchtigbaren Stoffen ist, daß er mit Flamme brennt. Diese kohlige Substanz ist darin innig mit Bestandtheilen von fein gepulvertem Granit und Schwefelkies gemengt, die, von jener durchdrungen, zu einer festen, schiefrigen Masse erhärtet sind. Die brennbaren Bestandtheile des Alaanschiefers sind ohne allen Zweifel Ueberreste von der Zerstörung der ältesten und ersten Organisation der Erde; denn oft findet man in der oberen oder unteren Oberfläche der Lager, seltener im Inneren derselben, Ueberreste von zerstörten Schaalthieren, deren aus kohlensaurem Kalk bestehende Gehäuse sich erhalten haben. Die brennbare Masse des Alaunschiefers ist, so viel mir bekannt ist, noch nicht näher chemisch untersucht, verdient aber gewiß aus vielen Gesichtspunkten eine solche Untersuchung. Der kohlensaure Kalk, welcher zuweilen große, meist runde Räume in den Alaunschieferlagern ausfüllt, enthält öfters in seinen Krystallen ein der Naphtha ähnliches, aber mit ihr nicht identisches, höchst flüchtiges Oel, welches man beim Reiben oder Pulvern der Krystalle durch den Geruch entdeckt, und ein Product von den Stoffen zu sein scheint, woraus die brennbare Substanz des Alaunschiefers entstanden ist, gleichwie das Petroleum von der Grundmasse der Steinkohlen her-III. 72

vorgebracht zu sein scheint. Solcher kohlensaurer Ka wird Stinkstein genannt.

Eigener Stoff im Mineralwasser. Man hat be merkt, daß verschiedene Mineralwasser in den vulcati schen Gegenden von Frankreich und Ober-Italien eine stickstoffhaltige, wie organische Körper zusammengesetzt Substanz enthalten. Sie ist vor Kurzern von Vauquelit untersucht worden, dessen Resultate ich hier in der Kunz mittheilen will. Dieser Stoff kommt unter anderen a dem alkalischen Wasser bei Vichy in Frankreich vor, wom er durch Beihülfe des Alkali's aufgelöst zu sein schein Das Wasser ist dadurch nicht gefärbt, steht es aber in Berührung mit der Luft, so setzt er sich auf der Obefliche als' eine grüne, schleimige Substanz ab. Vauquelin mtersuchte eine Portion davon, die in einer gläsemen Flasche von Vichy gesandt war. Es war eine bei durchialendem Lichte grüne, und bei zurückfallendem hellrote Flüssigkeit, aus der sich ein Theil der Masse niedergeschlagen hatte. Der aufgelöste The il färbte ein hieingetauchtes Papier grün und bald darauf blau. Alki zerstörte diese Farbe, und Säuren stellten sie wieder br. Die Auflösung wird von Säuren in blaugrünen Flocks gefällt, die mit purpurartiger rother Farbe von kohlesaurem Alkali aufgelöst und von Salpetersäure daraus mi schön blauer Farbe gefällt werden. Concentrirte Sale tersäure und Chlor zerstören die Farbe gänzlich. Die Auflösung wird durch Alkohol, durch Gallapfelinfusion und beim Erhitzen bis + 81° cosgulirt. Das Cosgulirte # grün, wird aber beim Kochen gelb. In der vom Coaglum abfiltrirten Flüssigkeit fand Vauquelin essigsaurs Natron und essigsauren Kalk, von deren Säure er glandt, dals sie erst nachher auf Kosten des organischen Stoffs gebildet und vom kohlensauren Natron und Kalk des Wasers gesättigt worden sei, weil das Wesser selbst in seinem frischen Zustande keine essigsauren Salze enthält. Zum Beweise dafür, dampfte er einen Theil der nicht cosgulirten Auflösung bei gelinder Wärme ab, wobei sich, gerade wie bei den Auflösungen des Käsestoffs, auf der

Oberfläche eine Haut bildete, indem die Masse dunkler wurde und zuletzt deutliche Zeichen von freier Säure gab, die Vauquelin als Essigsäure erkannte. — Die durch Wärme coagulirte Auflösung behält noch eine Portion aufgelöst, die, nach dem Abdampfen bis zur Syrupsdicke, von Alkohol mit schmutzig-gelber Farbe ausgezogen, und die aus ihrer Auflösung in Wasser von Galläpfelinfusion gefällt wird.

Der unaufgelöste Theil der organischen Stoffe des Wassers war braun, zähe und klebrig, wurde aber durch Austrocknen pulverig und gelbgrün. Bei der Destillation gab er kohlensaures Ammoniak in Krystallen, etwas brenzliches Oel, wenig Wasser und Gas. Die zurückbleibende Kohle war glänzend und pulverig, und hinterließ nach dem Verbrennen 65 Proc. vom Gewicht der Masse Asche, die aus 3 kohlensaurem Kalk und 1 Eisenoxyd bestand. Die Kohle betrug 18,5 und die flüchtigen Stoffe 16 Proc. Dieser Körper wurde partiell und mit gelber Farbe sowohl von kohlensaurem als kaustischem Alkali aufgelöst, wobei eine körnige, hellgelbe Substanz ungelöst blieb. Weitere Versuche hat Vauquelin damit nicht angestellt. Er vergleicht den aufgelösten grünen Stoff mit thierischem Eiweiß, dem er, nach seiner Angabe, am meisten gleicht.

ł

Es ist ganz unmöglich, eine Vermuthung über den Ursprung eines so zusammengesetzten Stoffes zu haben, der so aus dem Innern der Erdmasse von dem Wasser zu Tage geführt wird. Bei der künstlichen Nachbildung dieser Bäder, setzt man in Frankreich gewöhnlich, zur Ersetzung jenes Stoffes, etwas Leimauflösung zu. Bemerkenswerth ist es, daß in den analogen Mineralwassern der vulcanischen Gegenden von Deutschland und Böhmen ein ähnlicher Stoff nicht vorkommt. Da letztere Mineralwasser eine völlig gleiche Wirksamkeit besitzen, so kann man wohl der den französischen Wässern beigemischten organischen Materie keine besondere medicinische Kraft zuschreiben.

72 \*

## Röstung.

#### III. Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch erhöhte Temperatur.

Werden organische Stoffe bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so vereinigen sich die Bestandtheile in an deren Verhältnissen, die sich in dem Grade, als die Temperatur steigt, verändern. Geschieht das Erhitzen, ohne daß die Luft Zutritt haben kann, so bilden sich eine Menge flüchtiger Stoffe, welche abdestilliren und Kohle zurücklassen, geschieht es dagegen in offener Luft, so emzünden sich diese sich verflüchtigenden Stoffe und brennen, indem sie eine Flamme bilden, worauf zuletzt eine Kohle zurückbleibt, die unter günstigen Umständen ebenfalls verbrennt, und dabei die unorganischen, unverbrennlichen Stoffe, welche der organische Körper enthielt, als sogenannte Asche zurückläfst.

Hinsichtlich der durch Einwirkung einer erhöhten Temperatur hervorgebrachten Producte, können wir diesen Zerstörungsprozels in drei Abtheilungen bringen, nämlich: Röstung, trockne Destillation und Verbrennung.

#### A. Röstung.

Unter Rösten versteht man, wenn ein organischer Stoff, mehrentheils bei Zutritt der Luft, einer so hohen Temperatur ausgesetzt wird, daßs, nach Verdampfung des Wassers, die näheren Bestandtheile anfangen, von der Hitze verändert und mehr oder weniger braun zu werden. Die Beschaffenheit dieser Veränderungen ist wohl niemals mit besonderer Aufmerksamkeit chemisch untersucht worden, obgleich die Producte davon von sehr großer und allgemeiner Anwendung sind. Was man darüber weiß, ist, daß die in einem gerösteten Pflanzentheil enthaltenen Stoffe, ohne ihre Eigenschaften und ihre Löslichkeit gämlich zu verändern, braun werden, einen sogenannten angebrannten oder brenzlichen Geschmack annehmen, und daß gewisse, zuvor weniger lösliche Stoffe leichter löslich werden. Zu den verschiedenen Endzwecken läßt man hierbei die Hitze verschieden lange einwirken. Röstungsproducte von allgemeinerer Anwendung sind:

a) Portermalz, eine gekeimte Gerste, die bei einer so hohen Temperatur getrocknet ist, daß sie angebrannt schmeckt, ohne im Bruche braun zu sein.

b) Stärke, durch Rösten in Stärkegummi verwandelt (pag. 320.).

c) Zucker, zu einer braunen, in Wasser löslichen Masse geschmolzen, womit Essig, Branntwein u. a. gelb gefärbt werden.

d) Kaffebohnen, gebrannter Kaffe, schon p. 860. erwähnt.

e) Roggen, Gerste, Erbsen, getrocknete Runkelrüben, Cichorienwurzel, die Saamen von Astragalus Creticus, von Iris pseudacorus u. a., auf dieselbe Art wie gebrannter Kaffe behandelt, geben braune, dem Kaffedecoct etwas ähnliche Auflösungen, die als inländisches Ersatzmittel für den Kaffe gebraucht werden.

#### B. Trockne Destillation.

Unter trockner Destillation versteht man, wenn feste und von hygroscopischem Wasser fast gänzlich befreite organische Stoffe in Destillationsapparaten einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, so lange sich noch etwas Flüchtiges daraus entbindet. Bei dieser Operation entwickelt sich zuerst Wasser, welches sich in der Vorlage Darauf fängt ein weißer Rauch an die Gecondensirt. fäße zu erfüllen, es entwickelt sich eine Menge Luft, für die ein Ausgang gelassen sein muß, und mit der ein Theil dieses Rauchs, ohne condensirt zu werden, ausströmt. Während dessen sieht man in der Vorlage zuerst Tropfen von einem farblosen oder nur gelblichen, dünnflüssigen Oel abwechselnd mit einer aus dem Dampfe condensirten farblosen Flüssigkeit sich absetzen. Allmählich wird das condensirte Wasser zuerst gelb, dann braun, auch das Ocl färbt sich nach und nach, wird bald braun und zuletzt schwarz, und bekommt, mit dieser Farbenveränderung,

eine größere Consistenz, so daß das zuletzt kommende in dem Retortenhalse wie Pech erstarrt. Wenn die Masse in der Retorte glüht, so hört alle weitere Veränderung auf, und die Vorlage, die sich zuvor durch die Condensirung der Flüssigkeiten warm erhielt, erkaltet. In der Retorte ist nun Kohle nebst den Stoffen zurückgeblieben, die nach dem Verbrennen der Kohle die Asche bilden.

Diese Veränderungen gründen sich darauf, dals bei erhöhten Temperaturen die Grundstoffe sich in solchen Verhältnissen zu vereinigen streben, welche bei diesen Temperaturen Gasgestalt annehmen. Deshalb werden flüchtige organische Stoffe nicht zersetzt, denn sie erfüllen ohne alle Veränderung diese Bedingung. Während dieser Zersetzung steigt die Temperatur allmählich, und die flüchtigsten Stoffe bilden sich zuerst, die weniger flüchtigen später. Zu Anfang, wo die Temperatur noch nicht so hoch gestiegen ist, kommt z. B. Kohlensäuregas, welches allmählich durch Kohlenoxydgas ersetzt wird. Auch wird Wasser erhalten, zum Theil gebildet aus dem Sauerstoff und Wasserstoff der Substanz, die aber bei zunehmender Temperatur durch die steigende Verwandtschaft des Kohlenstoffs sich zu verbinden verhindert werden; der Sauerstoff verbindet sich dann mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, und der Wasserstoff ebenfalls mit Kohlenstoff zu allen den verschiedenen Arten von Kohlenwasserstoff, nämlich ölbildendem Gas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum, und brenzlichen Oelen von verschiedener Consistenz und Flüchtigkeit. Aber dabei bilden sich zugleich andere Körper, z. B. verschiedene Säuren, am gewöhnlichsten Essigsäure; zuweilen, wie z. B. aus fetten Oelen, Benzoësaure und fette Säuren, und seltener und zwar nur von bestimmten Körpern, gewisse sogenannte brenzliche Säuren, die ich schon früher beschrieben habe, z. B. von Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Schleimsäure, Chinasäure. Diese brenzlichen Säuren schielsen dabei zum Theil in Krystallen an, theils lösen sie sich in dem in der Vorlage sich condensirenden Wasser auf. Alle diese Producte, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, bilden

sich in der ersten Hälfte der Destillation. In der zweiten hat die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff so überhand genommen, daß fast nur binäre Verbindungen entstehen. Enthalten dabei die Pflanzenstoffe flüchtige Körper, so mengen sich diese, ohne vorhergegangene Zersetzung, den Zersetzungsproducten bei, wie z. B. Benzoësäure und Bernsteinsäure unter den Destillationsproducten dieser Harze.

Enthält der Pflanzenstoff zugleich Stickstoff, so vereinigt sich dieser mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, wenn nicht der Pflanzenstoff eine größere Menge von einem Alkali enthält oder damit gemengt worden ist, in welchem Falle der meiste Stickstoff sich mit Kohlenstoff zu Cyan verbindet. Das gebildete Ammoniak geht mit der Flüssigkeit über, aber das Cyan bleibt bei dem Alkali in der Retorte. Substanzen, die sehr wenig Stickstoff enthalten, und Pflanzentheile, in denen eine gewisse Menge Pflanzenleim oder Eiweils enthalten ist, geben dabei ein mit Säure übersättigtes essigsaures Ammoniak; aber Pflanzeneiweiß, Pflanzenleim, Caffein und einige andere stickstoffreichere Stoffe geben eine alkalische Flüssigkeit und ganz dieselben Producte, wie die Thierstoffe, und auch ihre brenzlichen Oele sind von denen verschieden, die erhalten werden, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

:

ł

ì

i

ł

ł

Ich werde nun hier diese Producte im Allgemeinen abhandeln, und dann diejenigen einzelnen davon beschreiben, welche entweder eine specielle wissenschaftliche Merkwürdigkeit haben oder von einer nützlichen Anwendung sind.

1. Brenzliches Oel. Dieses ist zu Anfange der Destillation farblos und dünnflüssig, wird aber späterhin gelb und endlich braun, ja sogar schwarz, und in demselben Maafse immer dickflüssiger, so dafs das, was zuletzt übergeht, nach dem Erkalten der Retorte, im hintern Theile des Halses meist in starrer Form gefunden wird. Wenn das pechartige Oel Gelegenheit findet, sich mit dem zuerst übergegangenen zu mischen, so wird es von diesem aufgelöst, und man erhält ein braunes Oel, welches einige Con-

#### Brenzliches Oel.

sistenz besitzt, falls die Menge des Pechs bedeutend gewesen ist. Wird dieses von der zugleich übergegangenen wässrigen Flüssigkeit abgeschieden und für sich der Destillation unterworfen, so geht, wie es ein hineingesteckze-Thermometer zeigt, zuerst bei einem niederen Siedepunk: etwas farbloses Oel über; dann aber treten, während der Siedepunkt steigt, wieder durchaus dieselben Erscheinungen, wie bei der ersten Destillation, auf. Das Oel farbe sich gelb, dann braun und endlich schwarz, wobei es die Consistenz des Pechs annimmt. In der Retorte bleibt Kohle zurück, und mit dem Oele geht zugleich ein wenig braunes saures Wasser über. Danach hätte es den Anschein, als wären diese brenzlichen Oele Gemische von einer Menge verschiedener flüchtiger Verbindungen; allein diels verhält sich nicht ganz so wie es scheint. Etwas ganz ähnliches finden wir bei den natürlichen Balsamen, welche, wenn sie für sich destillirt werden, sehr wenig von dem in ihnen enthaltenen flüchtigen Oele geben, dagegen aber, unter beständigem Steigen des Siedepunkts, brenzliche Oele von zunehmender Consistenz hervorbringen. Wenn man aber das braune consistente brenzliche Oel. wie einen natürlichen Balsam, mit Wasser destillirt, so geht nur ein flüchtiges und dünnflüssiges, aber gelbes Oel über, welches, um es farblos zu erhalten, ein Paar Mal mit Wasser umdestillirt werden muß und in der Retorte bleibt, neben noch nicht überdestillirtem Wasser, ein schwarzes, durchaus nicht flüchtiges Pech zurück, welches in seinen äußeren Eigenschaften mehr Aehnlichkeit mit Pflanzenharzen, als mit irgend einem andern Körper besitzt. Dieses braune, schwerflüssige Oel ist also, seiner Zusammensetzung nach, den natürlichen Balsamen ähnlich, d. h. es besteht aus einem oder zwei (vielleicht auch mehreren) flüchtigen, farblosen oder schwach gelben Oelen, und einem oder mehreren, durch Einwirkung der Hitze gebildeten, braunen oder schwarzen Harzen, welche für sich nicht flüchtig sind, aber gemeinschaftlich mit dem Oele theilweise überdestillirt werden können.

Wir haben folglich in dem brenzlichen Oele die bei-

1138

den Bestandtheile, Oel und Harz, besonders zu studiren Das Oel will ich Brandöl (Pyrelain) und das Harz Brandharz \*) (Pyrretin) nennen; so daß ich unter brenzlichem Oel die durch Destillation entstehende Verbindung verstehe, unter den eben angeführten specifischen Namen aber die einzelnen, welche für sich in diesem Zustand durch Destillation mit Wasser erhalten werden.

1

t

t

I

Das Brandol begreift eine große Anzahl flüchtiger Oele von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen, je nach dem Stoffe, aus welchem es erhalten worden ist. Weiter unten werde ich Gelegenheit haben, mehrere Arten davon anzuführen. Hier werde ich nur die allen gemeinsamen Eigenschaften an-Mehrentheils sind sie dünnflüssig, farblos oder führen. schwach gelblich. Sie besitzen gewöhnlich einen sehr unangenehmen, an starren Körpern lange haftenden Geruch, und einen eigenthümlichen, widrigen, brennenden Geschmack. Sie lassen sich leicht entzünden, und brennen mit heller und rußender Flamme. Sie verdunsten in atmosphärischer Luft, und, dieser beigemischt, geben sie ihr zuweilen die Eigenschaft, mit Flamme zu brennen, wenn sie zu einer feinen Oeffnung herausströmt und mit einem brennenden Körper entzündet wird. Hinsichtlich ihres Verhaltens an der Luft theilen sie sich in zwei Arten. Ein Theil wird, unter Verschluckung von Sauerstoff dunkler, und allmählich in ein dunkles oder schwarzes Harz verwandelt. Dasselbe geschieht augenblicklich, wenn man es mit einer warmen, neutralen und etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttelt, wobei dieses von dem Oel zum Oxydulsalz reducirt wird. Ein anderer Theil dagegen verändert sich sehr unbedeutend an der Luft, kann daher lange unverändert aufbewahrt werden, und läßt sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd sowohl schütteln als kochen, ohne dadurch in Harz ver-

<sup>\*)</sup> Ich habe hier nicht das Wort Pech (pix) gebrauchen wollen, weil es eine bestimmte Bedeutung besitzt, und eine Verbindung von Colophon mit Brandharz ist.

wandelt zu werden. Sie lösen sich bisweilen schwer in Alkohol, aber leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen; werden auch von concentrirter Schwefelsäure gelöst, welche mit ihnen chemische Verbindungen bildet, von ähnlicher Natur wie die Weinschwefelsäure. Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper verwandelt. Von Alkalien werden gewisse aufgelöst, andere nicht. Mit Ammoniak geben sie Emulsionen, welche sich lange halten. Sie lösen Harze auf, und könnten, wenn nicht ihr widriger und lange anhaltender Geruch davon abhielte, zu Firnissen angewandt werden. Sie lösen Cautschuck auf, und lassen es, nach Verdunstung in der Wärme, mit allen seinen Eigenschaften zurück; nur ist es wie im frischen Zustande mehrere Monate lang ein wenig klebrig.

Das Brandharz macht eine große Klasse von Verbindungen aus, welche Harzen ähnlich sind, und, wie es scheint, mehr als andere Körper, durch den Einfluß ganz schwacher chemischer Verwandtschaften, Veränderungen in ihrer Zusammensetzung unterworfen sind. Die Brandharze theilen sich in zwei Klassen. Die eine derselben wird bei denjenigen trocknen Destillationen gebildet, bei denen eine saure, Essigsäure enthaltende Flüssigkeit entsteht; diese sind Verbindungen von Brandharz mit Essigsäure, und bestehen öfters aus einem Gemisch von mehreren, oder erweisen sich so, wenn sie mit Reagenzien bebandelt werden. Die andere Klasse entsteht, wenn die Flüssigkeit wenig oder gar keine Essigsäure enthält, oder mehr Ammoniak, als die Essigsäure, sättigen kann.

Um einen Begriff von den Eigenschaften dieser Körper zu geben, werde ich einige Versuche anführen, die ich mit den Brandharzen des Birkenholzes und des Bernsteins angestellt habe.

1) Saures Brandharz vom Birkenholze. So wie es mit Holzsäure verbunden erhalten wird, ist es bei + 18° halbflüssig, schwerer als die Säure, schwarz oder schwarzbraun und stinkend. Es enthält noch Brandöl, von dem man es durch Destillation mit Weisser befreien kann. Dieses Oel ist bräunlich, schwerflüssig und schwerer als

Wasser. Mit kaustichem Ammoniak giebt es eine strohgelbe Emulsion, deren emulsive Theile zu Boden sinken. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es bald in ein schwar-Sobald das vom Brandharz überzes Pech verwandelt. gehende Wasser klar ist, wie gewöhnliches Pech riecht und nicht mehr vom schwefelsauren Eisenoxyd geschwärzt wird, ist das Brandharz von dem Oel befreit. Ersteres besitzt nun alle Eigenschaften des gewöhnlichen Pechş. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ist es fest, und bricht mit glasigem Bruche. Es ist schwarz und glänzend, geht im Wasser unter, röthet feuchtes Lackmuspapier, erweicht durch die Wärme der Hand, und läßt sich formen, ohne dabei an den Fingern zu kleben, wenn es nicht zu warm wird, und riecht wie Pech. Bei Behandlung mit Reagenzien verhält es sich so, als wenn jedes von ihnen neue Verbindungen hervorriefe, weil eine auf verschiedene Weise angestellte Analyse es in Stoffe von verschiedenen Eigenschaften zerlegt. Das Wasser, welches nach dem Wegkochen des Brandöles über dem Harze zurückbleibt, ist gelb, röthet Lackmuspapier und schmeckt zusammenziehend und bitter. Wird es abgedunstet, so setzt sich anfangs nichts ab, aber was an den Rändern des Gefäßes eintrocknet, ist ein Harz, welches sich wenig oder gar nicht in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit bleibt bis gegen das Ende klar, wo sie beim Vermischen mit Wasser sich trübt und ein weiches Harz absetzt, welches sie auch bei Verdunstung in gelinder Wärme zurückläßt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß das Harz Essigsäure chemisch gebunden enthält, daß das Wasser beim Kochen diese Verbindung bis zu einem gewissen Grade zersetzt, dals das Harz mit mehr Säure verbunden in Wasser löslich ist, und daß beim Verdunsten dieser Ueberschuß von Säure verfliegt und das Harz in einem weniger löslichen Sättigungsgrad zurückbleibt.

Kocht man das Brandharz lange mit Wasser, und wiederholt diels mehrmals mit frischem Wasser, so werden die Lösungen anfangs dunkelgelb, und beim Erkalten werden sie beständig trübe; die ersten röthen Lackmuspapier stark, die späteren röthen es nicht mehr, erhalten aber diese Eigenschaft, wenn man sie durch Abdunsten concentrirt. Sie fällen Bleizuckerlösung mit gelbgrauer Farbe. Die Eigenschaften des Brandharzes werden dabei allmählich verändert. Die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren, verliert es gänzlich, und nun besteht es aus einem pulverförmigen schwarzbraunen Körper, der theils abgeschieden ist, theils eingehüllt ist in einem fetten und talgähnlichen klebrigen Theil. Die Lösungen in Wasser geben nach dem Eintrocknen ein saures Harz, welches nach jeder Eintrocknung weniger wird und härter. Das in Wasser Ungelöste löst sich nun weit schwerer als zuvor in Alkohol. Die Lösung röthet Lackmuspapier nicht. Es löst sich schwer in kohlensaurem Natron und Wasser. Diese Verbindung ist löslich in Alkohol, aber nach dem Eintrocknen löst es sich sehr unvollständig in kaltem Wasser; beim Kochen löst sie sich aber zu einer braunen, trüben Flüssigkeit, die nicht klar wird. Fällt man diese Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich das Aufgelöste in Form eines graubraunen, flockigen Stoffes ab, welcher, mit Wasser gewaschen, sich in geringer Menge darin löst und das Waschwasser gelb färbt. Nachdem dieses das Lackmuspapier nicht mehr röthet, hat dennoch der Niederschlag, dessen Lösung in Alkali früher dieses Vermögen fehlte, jetzt diese Eigenschaft erhalten. Er ist nach dem Trocknen braun und pulverförmig. Er schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einem schwarzen, pechähnlichen Stoff, und löst sich träge in kaltem Alkohol, welcher einen harzigen Stoff auszieht und einen pulverförmigen zurückläßt, der sich mit brauner Farbe in siedendem Alkohol löst und zum Theil beim Erkalten wieder daraus niederfällt. Die alkoholische Lösung röthet das Lackmuspapier. Die Säure, welche sich aus diesem Stoff entwickelt, ist keinesweges mit ihm vereinigte Salzsäure, denn wenn man ihn mit Natron verbindet und verbrennt, erhält man keine Spur von Chlornatrium.

Das Sieden des Brandharzes mit neuem Wasser, hinlänglich wiederholt, verwandelt dasselbe endlich in eine nicht mehr harzähnliche, pulverförmige, schwarzbraune Masse, die das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Dieser pulverförmige Rückstand kann noch Brandharz enthalten, welches vom Alkohol daraus gezogen wird. Kohlensaures Alkali löst etwas mehr als der Alkohol. Kaustisches Alkali löst das meiste von dem Rückstand mit schwarzer Farbe auf. Das darin Gelöste verhält sich nach der Fällung mit Säure wie Humus, auf die Weise, welche ich weiterhin anführen werde. Das vom Alkohol nicht Gelöste ist eine Verbindung von Kalk mit demselben Stoffe.

Essigsäure löst den Rückstand nach dem Kochen mit schwarzer Farbe, und Wasser fällt ihn so, daß die Flüssigkeit farblos wird. Das Gefüllte ist pulverförmig und röchet Lackmus nicht.

Die im Wasser aufgelösten Theile des Brandharzes sind eigentlich das mit Essigsäure verbundene, noch unveränderte Harz, welches durch abermalige Behandlung mit Wasser auf völlig gleiche Weise zersetzt wird.

Behandelt man das Brandharz, nach dem Abdestilliren des Oels, mit Alkohol, so wird es von demselben ganz leicht gelöst. Die Lösung ist schwarz und läßt nach dem Filtriren ein dunkelbraunes Pulver ungelöst. Dieser ungelöste Stoff wird nach dem Waschen und Trocknen graubraun. Er ist zart und fein anzufühlen, unlöslich im Wasser, Aether und Ammoniak, und löst sich nicht einmal beim Kochen im kohlensauren Alkali. Er röthet nicht das Lackmuspapier. Er schmilzt nicht, giebt aber bei trockner Destillation ein braunes, zähes Brandharz, und hinterläßt eine zusammengebackne Kohle, welche die besondere Eigenschaft besitzt, dals sie, mit einer Zange gefalst und an einem Punkt angezündet, mit Lebhaftigkeit wie Zunder verglimmt und zuletzt äußerst wenig Asche zurückläßt. Legt man diese Kohle in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wird sie darin ohne Gasentwicklung aufgelöst und das Silber reducirt, wobei es die Kohle ringsum bedeckt, und diese Veränderung geschieht sehr schnell. Dieser braune Stoff löst sich sehr leicht und mit schwarzer Farbe im kaustischen Kali. Die Lösung wird von

Säuren gefällt, und dieser Niederschlag ist sehr voluminös und braun, auch röthet er, selbst nach vollständiger Auswaschung, das Lackmuspapier. Nach dem Trocknen bildet er schwarze, harte, glänzende Körner, giebt bei der Destillation Wasser und ein weiches Brandharz, schmilzt nicht, und seine Kohle hat ebenfalls, obschon nicht ganz in gleichem Grade, die Eigenschaft, daß sie, nach Anzündung an einem Punkte, fortglimmt, und daß sie das in Wasser gelöste salpetersaure Silberoxyd reducirt. Dieselbe Eigenschaft hat auch die Kohle, welche man erhält, wenn eine Verbindung des Stoffes mit dem Alkali vollständig verkohlt, und darauf das Alkali mit Wasser und ein wenig Salpetersäure fortgewaschen wird. Die Kohle überzieht sich fast augenblicklich mit Silberschüppchen. Der aus dem Kali gefällte Stoff löst sich, im trocknen Zustand, wenig oder gar nicht in siedendem Wasser. Im feuchten Zustande löst er sich aber darin etwas durch langes Kochen; die Lösung ist gelbbraun, und sowohl das Eingekochte wie das Ungelöste röthet Lackmuspapier. Er löst sich in Ammoniak und in kohlensaurem Alkali auf; die Lösung ist schwarz, und giebt, nach Verdunstung zur Trockne, eine schwarze Masse, welche zerspringt und sich vom Glase ablöst, dabei glänzende, gleichsam krystallinische Theilchen bildend. Die Ammoniakverbindung wird durch Verdunsten unlöslich in Wasser. Offenbar ist dieser Stoff durch die Behandlung mit kaustischem Kali in einen elektronegativeren Körper, als er zuvor gewesen, verwandelt worden, der in seinen Eigenschaften die größte Aehnlichkeit mit dem Stoffe hat, welcher aus einer Auflösung von Humus in Alkali gefällt wird. Seine Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, rührt nicht von einer Verbindung mit der zur Fällung angewandten Säure her.

Die Lösung des Brandharzes in Alkohol reagirt stark sauer. Diese Säure kann durch Kochen mit fein zertheiltem kohlensauren Kalk nicht fortgenommen werden. Es bildet sich ein in Alkohol unlöslicher Harzkalk, ohne daß die Reaction des Unaufgelösten aufhört. Dieß scheint zu beweisen, daß Säure und Harz sich in der unlöslichen

Verbindung innig begleiten, deren Basis sonst erst die Säure in dem Aufgelösten sättigen müßte. Wird die Lösung des Brandharzes mit Wasser gemischt, und der Alkohol abdestillirt, so erhält man ein pechähnliches Brandharz auf dem Boden der Flüssigkeit, und das Wasser enthält eine Portion Harz aufgelöst, wodurch es gelb ist.

Wird dieses Harz in Aether aufgelöst, so bleibt ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, wovon ein Theil ein in kohlensaurem Alkali lösliches Brandharz ist, ein anderer Theil sich aber nur im kaustischen Alkali auflöst; dieses läßt endlich einen in beiden unlöslichen schwarzen Rückstand zurück, welcher auch nicht vom Alkohol gelöst wird. Dunstet man die ätherische Lösung mit Wasser in einem Destillationsgefäße ab, so erhält man, nach Verflüchtigung des sämmtlichen Aethers, zwei schwarze Harze, wovon das eine auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, und das andere, äußerlich von gleicher Beschaffenbeit, zu Boden sinkt. Beide sind weich, aber das schwerere am meisten. Das leichtere Harz käßt sich zwischen den Fingern kneten, aber sinkt auch nicht unter, wenn es zu einer Kugel gerollt wird; das schwerere ist bei der Wärme der Hand flüssig.

Wenn das in Alkohol gelöste und durch Destillation mit Wasser vom Alkohol befreite Harz mit kohlensaurem Natron behandelt wird, so löst es sich darin auf, die Flüssigkeit wird schwarz und trübe, und wenn man sie erhitzt, wird die Lösung vollständig. Beim Erkalten gelatinirt sie, wenn sie Alkali im Ueberschuß enthält. Zerrührt man die Gallerte und bringt sie auf ein Filtrum, so geht eine schwarze Flüssigkeit durch, und das Gelatinirte bleibt auf dem Papier, wo es mit einer schwachen Lauge von kohlensaurem Natron gewaschen werden kann, die endlich fast farblos durchgeht. Der Rückstand ist dunkelgrau und wird nach dem Trocknen graubraun. Er ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser und in kaltem Weingeist, doch löst der Weingeist mehr als das Wasser. In siedendem Wasser dagegen löst er sich mit schwarzbrauner Farbe, und giebt nach Verdunstung zur Trockne einen

braunen Firniß, welcher von keltem Wasser erweicht wir ohne gelöst zu werden. Die Lösung in siedenden Wa ser, mit kohlensaurem Natron gemischt, gesteht beim Ekalten zu einer grauen Gallerte, ganz der vom islint schen Moose gleich. Vermischt man die Auflösung E Salmiak, so wird sie gefällt, und wenn man die Mischny erhitzt, so ballt sich das Ammoniakharz zu Klumpen ra sammen. Sie wird auch von Erdsalzen gefällt. Wird de Auflösung mit einer Säure gefällt, so erhält man eine graubraunen Stoff, welcher, gewaschen, noch auf ine Säure reagirt, obgleich er nichts von der zur Fällung gewandten Säure enthält, welcher sich mit Hinterlassug eines Rückstandes in Alkohol löst, und nach freiwiliger Verdanstung des Alkohols eine theils harzige, their polverförmige Masse zurückläßt. Er löst sich zum Thelin kaustischen Ammoniak, und was dieses ungelöst läß, im sich nicht mehr beim Kochen im kohlensauren Natrou aber wohl im kaustischen, und verhält sich wie Huma Wir werden weiterhin auf die wahrscheinliche Unsach Wenn der mi dieser Veränderungen zurückkommen. Säure erhaltene Niederschlag mit concentrirter Essigsiut befeuchtet wird, so wird er von ihr erweicht und in eines pechähnlichen Stoff verwandelt, der geknetet werden kam und sich nicht mit Wasser mischt, aus welchem aber be gewöhnlicher Temperatur der Luft die Säure verdunge und ihn pulverförmig zurückläfst.

Derjenige Theil der Harzlösung in kohlensaurem Netron, welcher nicht von einem Ueberschuß von Alkali ge fällt wird, theilt sich, zur Trockne verdunstet, durch sie denden Alkohol in einen darin löslichen und in einen we löslichen Theil.

Der aufgelöste Theil giebt nach dem Verdunsten zu Trockne eine schwarze, nicht im mindesten salzartige Masse, welche den größten Theil des Brandharzes enthält. Er wird mit Leichtigkeit wiederum in Wasser gelöst, und Säuren fällen daraus einen schwarzen, nicht zusammenbackenden Stoff, welcher, gewaschen, auf freie Säure rezgirt, obgleich er nichts von der fällenden Säure enthält, weil,

weil, wenn er mit Salz- oder Schwefelsäure gefällt, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, eingetrocknet und entweder für sich oder mit ein wenig Salpeter verbrannt wird, sich in dem Rückstand keine Spur von Schwefelsäure oder Salzsäure findet. Er ist nach dem Trocknen pulverförmig, nimmt zwischen den Fingern etwas Zusammenhang an, und bildet, mit Essigsäure befeuchtet, wiederum einen pechähnlichen Stoff, von dem aber die Säure, mit Zurücklassung eines pulverförmigen Stoffs, verdunstet. Dieser ist löslich in Alkohol. Bei Wiederauflösung in Alkali wird dieselbe Verbindung wie zuvor wieder hergestellt; wird er aber sehr lange gewaschen oder zu mehreren Malen mit Wasser gekocht, so verliert er endlich seine Reaction auf Lackmuspapier, und man erhält eine gelbe Auflösung, welche, nach Verdunstung, eine braungelbe, extraktähnliche, in Wasser schwerlösliche Masse zurückläßt, die auf freie Säure reagirt. Das in siedendem Wasser Unlösliche ist nun schwerlöslich in Alkohol, schmilzt unvollständig und läßt eine Kohle zurück, welche angezündet wie Zunder verglimmt, und sich nach der Wiederauflösung in Alkali ganz wie Moder verhält. Die genau gesättigte Verbindung dieses Brandharzes mit Natron wird reichlich von Salzen der Erden gefällt, welche das Brandharz aufnehmen und sich damit niederschlagen, während sie die Säure an das Alkali des Brandharzes abtreten.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Stoff gefällt hat, ist nicht farblos, sondern gelbbraun, und wenn diese mit dem säuerlichen Waschwasser bei gelinder Wärme fast zur Trockne verdunstet wird, so setzt sich ein sehr weiches Brandharz ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nicht erhärtet. Durch Fällung aus der Verbindung mit Alkali, durch Waschen und Kochen, wird also das Brandharz auf eine ähnliche Weise zerlegt, wie zuvor die Verbindung mit Alkali, aber weit vollständiger.

Der Theil der Verbindung des Brandharzes mit Natron, welche nicht vom Alkohol gelöst wird, hat ver-III. 73

schiedene Eigenschaften, welche einen dem Bruchbeigemengten Körper anzudeuten scheinen, der vielle. nicht durch die Einwirkung des Alkali's auf das Hr hervorgebracht ist. Er macht einen geringen Theil & selben aus. Die Lösung ist braungelb und giebt eine dunkelbraunen Niederschlag mit Säuren. Die filtrite saure Flüssigkeit ist sehr braun, und giebt beim Verdesten einen braunen pulverförmigen Niederschlag von for cher Natur mit dem auf dem Filtrum gebliebenen. Da ser löst sich bedeutend beim Auswaschen, und das be löste trübt die zuvor durchgegangene Flüssigkeit. Kas man den Niederschlag nach dem Waschen, so kös ut sehr viel von ihm auf, und er giebt eine brangele Auflösung, welche stark auf freie Säure reagirt midee Eigenschaft auch nach dem Eintrocknen behät Die trockne Masse ist braun, läßt sich leicht zu Pulver z reiben, schmeckt bitter, löst sich schwer in kaltem Ws ser, aber leicht in concentrirter Essigsäure, mit der \* keinen pechähnlichen Stoff giebt, und aus welcher zum Theil durch Wasser gefällt wird. Er wird n kaustischen Ammoniak gelöst, und nach dem Eintrodur zieht Wasser daraus eine gelbe Verbindung, welche freie Säure reagirt. Der Theil von dem auf dem fe trum Gebliebenen, welcher nicht beim Kochen ge wird, ist harzähnlich und zusammengebacken, und ret nur schwach auf Säure.

Wenn das durch Lösung in Alkohol gereinigte Brow harz mit kaustischem Ammoniak behandelt wird, so lis es sich nur partiell, und das Ammoniak läßt einen bus nen pulverförmigen Stoff ungelöst zurück. Wenn de ammoniakalische Lösung, welche den kleinsten Theil de Masse des Brandharzes enthält, bei  $+60^\circ$  zur Trochst verdunstet wird, so bleibt eine braune, durchscheinende Masse zurück, aus welcher Wasser, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, eine neutrale braungelbe Verbindung auszieht, die den Körper zu enthalten scheint, welcher im Natronsalz vom Alkohol ungelöst bleibt.

Das im Ammoniak Ungelöste wird meist vom kob-

lensauren Natron aufgenommen, aber mit Zurücklassung eines dem Moder ähnlichen Rückstandes. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Wenn ferner das im Ammoniak Ungelöste eingetrocknet und mit Alkohol behandelt wird, so bleibt dieser Moder ungelöst, und nach Vermischung mit Wasser und Abdestillation des Alkohols bleibt in der Flüssigkeit suspendirt eine braune Masse, welche beim Kochen nicht zusammenschmilzt, und nicht vom kohlensauren Natron gelöst wird, sich aber im kaustischen Kali löst, und folglich wieder auf den moderähnlichen Stoff zurückgeführt ist.

Aus diesem Verhalten folgt, daß das saure Brandharz auf verschiedene Weise von den Reagenzien angegriffen wird, daß aber deren Einfluß zuletzt darauf hinausläuft, aus dem Harze eine größere oder geringere Menge eines dem Moder ähnlichen Stoffs abzuscheiden. welcher sich nicht im kohlensauren, wohl aber im kaustischen Kali und Natron löst, und, aus dieser Auflösung durch Saure gefällt, die Eigenschaft hat, daß er Lackmuspapier röthet, und von kohlensaurem Alkali und Ammoniak gelöst wird, auch, daß er nach der trocknen Destillation, sowohl mit als ohne Alkali, eine Kohle zurückläßt, welche, angezündet, wie Zunder verglimmt, und in einer, selbst schwachen, Auflösung von Silber, ohne sichtbare Gasentwicklung und ohne Mitwirkung des Lichts, das Silber zu reduciren vermag \*). Die einzige Verschiedenheit von dem Moder, welche ich bei diesem Stoffe gefunden habe, besteht darin, daß seine Verbindung mit Ammoniak durch Verdunsten so viel von dem Alkali verliert, daß sie sich nicht mehr in Wasser löst, was nicht mit dem Moder-Ammoniak geschieht. Durch Wasser, womit dieses Harz gekocht wird, entstehen in Wasser lösliche, weichere, saurere Harze und dieser Stoff. Alkohol läßt denselben Stoff zurück und nimmt

<sup>\*)</sup> Die Kohle mehrerer Pflanzenstoffe besitzt diese Eigenschaft, wenn sie lange in der Silberlösung liegen bleibt, oder wenn sie vom Lichte getroffen wird. Diese Kohle dagegen versilbert sich fast augenblicklich, selbst bei Kerzenlicht.

ein pechähnliches Brandharz auf. Löst man das lettein Aether, so bleibt eine neue Quantität desselben Stofzurück, verbunden mit einer Portion Brandharz, welt durch kohlensaures Alkali von demselben abgeschiede wird, und der Aether löst zwei Brandharze auf, von wechen das eine leichter ist als Wasser, und das ander darin untersinkt.

Kohlensaures Natron zerlegt das in Alkohol löslich Brandharz in drei andere. Eins von ihnen gelatinirt, i Verbindung mit Alkali, beim Erkalten der siedendheiber alkalischen Lösung; das zweite ist in Verbindung mit de Natron in Alkohol löslich, und das dritte, in derselber Verbindung, in Alkohol unlöslich. Alle drei, uschden sie mit Säuren gefällt und mit Wasser gewaschen sind, röthen Lackmuspapier, und diese Eigenschaft rühr uch von einer Verbindung mit der fällenden Säure her. Dur Kochen mit Wasser erleiden sie eine ähnliche Verinde rung wie das mit Alkali nicht behandelte Brandhan Ammoniak löst das Brandharz unvollkommen auf, 📼 bringt eine der Einwirkung des Wassers analoge Zasetzung hervor, aber schnell und kräftiger, während 6 sich mit gewissen Bestandtheilen des Brandharzes vereinigt, welche es beim Verdunsten größtentheils wiede verläßt.

Ob diese Zersetzungen darauf beruhen, daß das saut Brandharz eine Verbindung ist von Essigsäure mit einem Körper, der kein Harz ist (Moder?), und daß die Regenzien unter gewissen Umständen mehr von der ersten als von dem letzten aufnehmen, will ich unausgemadt lassen. So viel ist jedoch gewiß, daß künstliche Verbindungen von Essigsäure mit den Producten der Zersetzung des Brandharzes dem Brandharze gleichen, daß sie aber durch Verdunstung der Essigsäure in gewöhnliche Temperatur wieder zersetzt werden, eben so wie z ß sich aus Fett und Buttersäure künstliche Butter zusammensetzen läßt, welche aber durch Verdunstung der Säure wieder in Fett zurückgeht.

2) Nicht saure Brandharze. a) Brandhars

durch die Zersetzung des vorhergehenden. Wenn das saure Brandharz, welches ich so eben beschrieben habe, für sich noch einmal destillirt wird, so geht zuerst unter starkem Aufschwellen, welches eine vorsichtige Erhitzung nöthig macht, damit die Masse nicht übersteige, ein saures Wasser über. Nachdem dieß aufgehört hat, ist die Masse geschmolzen, und bald fängt sie an zu kochen, wobei sich wenig oder gar keine Wasserdämpfe bilden, sondern ein strohgelbes Brandöl überdestillirt, welches allmählich braun und dickflüssig wird, bis zuletzt in der Retorte eine poröse glänzende Kohle zurückbleibt. Wenn die überdestillirte braune Flüssigkeit mit Wasser umdestillirt wird, so erhält man das Brandöl abgeschieden. Dieses ist gelb, wird an der Luft allmählich dunkler und riecht dem Wachsöl nicht unähnlich. Mit Ammoniak giebt es eine blutrothe Emulsion, deren emulsive Theile obenauf schwimmen, wenn das Oel frei ist von Harz, die aber untersinken, wenn es Harz enthält. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es augenblicklich in einen schwarzen, pechähnlichen Stoff verwandelt. Es ist folglich nicht dasselbe Oel, welches man unmittelbar aus dem Holze erhält.

i

Das Brandbars ist weich und zähe. Ein Theil davon löst sich in kanstischem Alkali, und wird aus dieser Auflösung durch Säuren gefällt, in Form von Flocken, welche bald zusammenbacken, bei der Wärme der Hand erweichen, nicht als Säure reagiren, und von Alkohol in zwei Stoffe zerlegt werden, wovon der eine gelöst wird und der andere ungelöst zurückbleibt. Dieser letztere löst sich in Aether mit schwarzer Farbe auf. Auch die noch mit einander gemischten Harze lösen sich in Aether, in Terpenthinöl und unvollständig in Olivenöl.

Der in Alkohol unlösliche Theil ist schwarz, zähe, klebt an den Fingern, ist schwerer als Wasser, löst sich sehr unbedeutend in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, aber die Lösung wird beim Erkalten trübe. Dagegen löst er sich vollständig und leicht in Aether, in Terpenthinöl, in Brandölen und in Olivenöl. Er löst sich nicht oder höchst unbedeutend in concentrirter Essigsäure.

b) Brandharz vom Bernsteinbitumen. Nachdem das Brandöl so weit abdestillirt worden ist, dafs das Harz keinen Geruch mehr besitzt, bleibt ein gelbbraunes, durchsichtiges, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft halbflüssiges, geschmack - und geruchloses, klebriges Harz zurück, welches im Wasser untersinkt. Diess löst sich träge in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, aber auch darin nur unbedeutend. Das, was nach Verdunstung des Alkohols übrig bleibt, ist dem Ungelösten völlig ähnlich, nur etwas heller gefärbt. Kaustisches Kali löst wenig davon auf. Die Flüssigkeit wird nicht gefärbt, aber Säuren scheiden daraus eine geringe Menge eines weißen zusammengebackenen Niederschlags ab. Der Rückstand hat unveränderte Eigenschaften. Er löst sich vollständig in Aether, in Terpenthinöl, in Brandölen und in fetten Oelen, aber er ist fast unlöslich in concentrirter Essigsäure.

2. Die wälsrige Flüssigkeit. Diese kommt zu Anfange der Operation in einem größeren Verbältnisse als späterhin, und hört beim letzten Drittel gänzlich auf. Sie würde weit früher aufhören zu erscheinen, wenn bei einer solchen Destillation alle Theile gleich rasch erhitzt werden könnten. Das Wasser, welches zuerst kommt, ist ungefärbt uud größstentheils nur eine Folge der stärkern Austrocknung, dann fängt es an sich zu färben, im Verhältnisse zu der Farbe des gleichzeitig gebildeten brenzlichen Oels, und endlich wird es braun. Wenn man zufällige Einmengungen von flüchtigen, nicht zerlegten, sondern bloß überdestillirten Stoffen abrechnet, so sind in der Flüssigkeit enthalten: Wasser, Essigsäure, oft in bedeutender Menge, selten essigsaures Ammoniak, und dieses nur, wenn stickstoffhaltige Stoffe eingemengt gewesen, seltener andere brenzliche Säuren; ferner Brandöl und Brandharz von der Modification, welche ich saueres genannt habe; ferner ein eigenthümlicher stickstoffhaltiger, extraktähnlicher Stoff, von welchem diese Flüssigkeit eine

gelbe oder braune Farbe und einen äußerst stinkenden Geruch hat; endlich, wenn die Flüssigkeit aus Holz destillirt worden ist, eine eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, welche einigermaßen dem Alkohol ähnlich ist, und Holzgeist (Spiritus pyrolignicus) genannt wird. Destillirt man die saure braune Flüssigkeit, so geht dieser Holzgeist zuerst über, dann kommen Essigsäure und Wasser mit farblosem brenzlichen Oele, und in der Retorte oder Destillirblase bleibt endlich ein schwarzbrauner, extraktähnlicher Stoff.

Ich werde bei den speciellen Producten der Holzdestillation sowohl von den Operationen, wodurch diese saure Flüssigkeit zu öconomischem Behuf anwendbar wird, als auch vom Holzspiritus reden. Hier werde ich einige Worte über ihre chemische Zusammensetzung sagen. ---Die umdestillirte saure Flüssigkeit enthält, nachdem der Holzgeist zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden ist, Essigsäure, eine geringe Menge saures Brandharz, sehr viel Brandöl und gewöhnlich zugleich eine geringe Portion Ammoniak. Sie hat einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig, und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydirenden Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd, chlorichtsaurem Kalk u. s. w., so wird sie geschwärzt. Durch das Eisensalz erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie schwarz: und läßt man sie nun eine Weile stehen, so setzt sich ein schwarzer, pechähnlicher Stoff ab, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün wird und klar, aber nur gegen helles Tageslicht gehalten durchsichtig. Mit Platinchlorid giebt sie nicht die Reductionserscheinungen, welche die Lampensäure auszeichnen. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und verdunstet man diese Lösung, so scheidet sich daraus allmählich ein schwarzes Pech ab. Diese Erscheinungen rühren davon her, daß die Flüssigkeit eine wirklich chemische Verbindung von Essigsäure mit Brandol ist, und daß das aufgelöste Oel sich durch Oxydation in ein schwarzes,

pechähnliches Harz verwandelt, welches nicht in demeben Grade, wie das Oel, in der Flüssigkeit löslich ir und deshalb niederfällt. Sättigt man die Säure mit eine Basis, so geht das Brandöl mit in die Verbindung ein von der es jedoch mit einer weit schwächeren Kraft n rückgehalten wird, so daß ein Theil davon beim Vadampfen durch den Zutritt der Luft verharzt und dara abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit der essigsauren Salze in Verbindung bleibt.

Die nicht destillirte saure Flüssigkeit is eine Auflösung in Wasser nicht nur von den Verbindmgen der Essigsäure mit Brandöl und mit Brandhamen, sondern auch von einer ganz bedeutenden Menge eins extraktähnlichen Stoffes. Wenn diese Flüssigkeit wedmstet wird, so läfst sie, nach Verflüchtigung der Säme ud des flüchtigen Oels, eine concentrirte braune Auflösny zurück, aus welcher beim Erkalten sich ein schwamen. weicher, saurer, pechähnlicher Stoff absetzt, der vor Wasser zerlegt wird, in ein saures Brandharz, das unlilich bleibt, und in eine Lösung desselben in Essigsium, welche den Geruch, den Geschmack, die Farbe und de Zusammensetzung der nicht destillirten Säure besitut, abr nicht den extraktähnlichen Stoff derselben enthält.

Wenn die Flüssigkeit, aus welcher dieser pechänliche Stoff sich abgesetzt hat, weiter verdunstet wird, so bildet sie ein braunes Extrakt, welches sich in warmen Wasser in geringer Menge löst, und welches durch Verdünnung mit vielem Wasser zersetzt wird, indem daselbe eine bedeutende Menge saures Brandharz niederschlägt.

Wenn der extraktähnliche Rückstand der verdunste ten sauren Flüssigkeit in einem Destillationsgefäße erhim wird, so geht viele nach Brandöl riechende Essignare über, und es bleibt ein Gemisch von unlöslichem Brandharz und löslichem Extrakt zurück. Wenn man denselben extraktähnlichen Rückstand mit Aether behandelt, so zieht derselbe ein saures Brandharz aus, wodurch er sich goldgelb färbt. Nach Verdunstung des Aethers bei ge-

#### Saure Flüssigk. von d. trockn. Destill. 1155

Linder Wärme, bleibt ein klares, gelbes, durchsichtiges Brandharz von einem scharfen und bitteren Geschmack zurück. Es enthält so viel Essigsäure, dals ein bedeutender Theil davon in Wasser mit gelber Farbe gelöst wird. Diese Auflösung fällt Bleizucker hellgelb, ohne daß die Lösung ihre Farbe ganz verliert. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird sie augenblicklich dunkler; ein Umstand, welcher auf Beimengung von ein wenig Extrakt deutet.

Wenn der mit Aether behandelte, extraktähnliche Rückstand in Wasser gelöst (oder wenn man dazu selbst die ursprüngliche saure Flüssigkeit anwendet) und mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gemischt wird, so erhält man einen flockigen, braungelben Niederschlag. Dieser Niederschlag besteht aus Bleioxyd, verbunden mit saurem Brandharz. Gewaschen und alsdann durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, löst sich im Wasser eine gelbe Verbindung von vieler Essigsäure und wenig Brandharz, welche sich beim Abdampfen in öligen Tropfen abscheidet, bei +100° eingetrocknet, ein durch das Entweichen der Säure in Wasser meist unlösliches Harz zurückläßt, und nach völliger Eintrocknung hart ist, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Mit Wasser übergossen, bildet sich eine gelbe Lösung von Harz in Essigsäure, und ein bei gewöhnlicher Temperatur der Luft weiches und klebriges Brandharz, dessen Weichheit folglich auf einer Verbindung mit Wasser beruht. Das Schwefelblei giebt an Alkohol eine Portion Brandharz ab, entsprechend der Menge, welche nach der Auflösung des Brandharzes in Alkali von Säuren ausgefällt wird, wogegen das, was mit der Säure durch's Filtrum geht, dem im Wasser Aufgelösten entspricht, welches bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur reiner erhalten wird. Dieses Harz löst sich in kohlensaurem Alkali, aber die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten.

è

i

Die saure Flüssigkeit, welche mit Bleizucker gefällt. • worden ist, kann auf diese Weise nicht ganz ausgefällt werden, weil die freiwerdende Säure zuletzt die gänzliche Fällung hindert. Wenn man die Flüssigkeit nach

# 1158 In Alkohol unlösliches Brandextrakt.

infusion die freie Säure zuvor gesättigt worden is; einem unbedeutenden Ueberschuß an freier Säure w er gelöst.

b) Das im Alkohol unlösliche Brandertrei findet sich gegen das vorhergehende nur in sehr geine Menge. Mit Alkohol ausgewaschen, bildet es ein brave Pulver. Es hat wenig oder gar keinen Geschmack. So Lösung trocknet zu einer gelben, durchsichtigen, etwas sprungenen Masse ein, welche einen Absatz giebt, wei sie wieder in Wasser gelöst wird. Es giebt bei der Dezlation ohne Kalkhydrat eine saure Flüssigkeit, und, mi vorhergegangener Eintrocknung mit Kalkhydrat, eine an moniakalische Flüssigkeit. Die Auflösungen desselben geben im Uebrigen dieselben Reactionen mit den metürten Reagenzien, werden aber weniger dunkel gänt durch schwefelsaures Eisenoxyd. Es ist folglich nicht an ders als eine Modification von dem in Alkobol löslicha

Das Brandextrakt macht den größsten Theil des Rid standes von der Verdampfung der sauren brenzlich. Flüssigkeit aus, und ist wahrscheinlich gemischt mit meireren Stoffen, welche wir noch nicht abzuscheiden wemögen.

Wenn man die brenzliche saure Flüssigkeit, ohne zu destilliren, mit Alkali sättigt, so erhält man eine brime Flüssigkeit, welche nichts absetzt, und welche nach Vedunstung einen schwarzen, in Wasser vollkommen loschen Rückstand hinterläßt. Durch Kochen mit Kalkhy drat kann man daraus Brandharz abscheiden, vielleid: mit dem moderähnlichen Stoff gemengt, welcher eine so große Verwandtschaft zur Kalkerde hat, daß, wen die Kaliverbindung desselben mit Kalkerdehydrat gekoch wird, eine fast farblose kaustische Lauge zurückblein, und das Brandharz nebst dem Moder in einer basischen Wenn aber Verbindung mit dem Kalk gefällt wird. Brandextrakt zugegen ist, bleibt dieses in der Verbindung zurück, und läßt sich aus derselben durch Kohlenpulver nicht abscheiden. Bleiessig schlägt es indels nieder, so daß die Flüssigkeit nur blaß gelb ist.

Wenn die schwarze Natronverbindung mit Chlorcalcium gemischt wird, so fällt Brandharz-Kalk mit brauner Farbe nieder, und die Flüssigkeit ist nur von dem Extrakt gefärbt; wenn man aber die brenzliche Säure mit Kalk sättigt, und hiemit versucht die Natronverbindung zu fällen, so erhält man nur einen geringen Niederschlag. Löst man Kochsalz in der Flüssigkeit auf, so wird Brandharz-Kalk gefällt.

Wenn die brenzliche Säure mit Kalkhydrat gesättigt und in hinlänglichem Ueberschußs mit demselben gekocht wird, so fällt Brandharz-Kalk nieder, und die Flüssigkeit enthält essigsauren Kalk, Brandextrakt und eine unbedeutende Menge Brandharz. Die Lösung hinterläßt, nach der Verdunstung zur Trockne, eine gelbbraune, harte, nicht krystallisirende Masse. Oxydirende Stoffe tragen nichts zur leichteren Abscheidung des Brandextraktes bei. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Kenntniß dieser Verhältnisse bei der Reinigung der brenzlichen Flüssigkeit zu Essig eine Anwendung finden kann.

3. Gase. Zu Anfang der trocknen Destillation entwickelt sich Kohlensäuregas mit sehr wenig Kohlenwasserstoffgas. Die Menge des ersteren nimmt dann ziemlich schnell ab, indem es durch Kohlenoxydgas ersetzt wird, aber hört doch nie gänzlich auf, obgleich es in beständigem Abnehmen ist; dann kommt Kohlenwasserstoff, welches anfangs ölbildendes Gas ist, darauf aber bald mit Kohlenwasserstoff im Minimum (CH+) gemengt ist, und zuletzt ganz aufhört, indem nur das letztere, mit reinem Wasserstoffgas gemengt, sich zu entwickeln fortfährt. Die Ursache dieser Veränderungen in der Mischung der Gase liegt darin, daß bei einer gewissen Temperatur das Kohlensäuregas von der Kohle im Rückstande in Kohlenoxydgas verwandelt wird, daß das ölbildende Gas eine gewisse höhere Temperatur nicht verträgt, ohne in sich absetzende Kohle und in Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohlengehalt zersetzt zu werden, und daß zuletzt, bei noch höherer Temperatur, auch dieses in Kohle und reines Wasserstoffgas zerlegt wird. Daher beruht die Beschaf-

## 1160 Gase von der trocknen Destillation.

fenheit der Gase sehr auf der bei der Destillation angewendeten Temperatur. Bei einer sehr behutsam geleiteten Hitze entsteht viel ölbildendes Gas, bei einer stärkeren fast keines, und ist die Einwirkung der Temperatur auf den Pflanzenstoff während der Destillation ungleich, je nachdem die Theile den Wänden des Gefäßes näher gelegen sind, so kann sich aus der Mitte der Masse ölbidendes Gas, aus der zunächst darum liegenden Partie Kohlenwasserstoff im Minimum, und aus der außersten nur reines Wasserstoffgas entwickeln, die dann mit einander gemengt aus der Retorte getrieben werden. Auch die Zusammensetzung des der Destillation unterworfenen Pflanzenstoffs hat auf die Mischung der Gase bedeutenden Einfluß. Von sehr kohlenstoffhaltigen Materien, wie z. B. den Harzen und Oelen, erhält man viel, bis zu 1/2 vom Volum der Gase ölbildendes Gas, von Holz dagegen nur sehr wenig, und von gewissen pflanzensauren Salzen, z. B. den essigsauren, bernsteinsauren, citronensauren, gar keines.

Außer diesen beständig gasförmigen Bestandtheilen enthält das Gasgemenge noch andere, die condensirbar sind, nämlich besonders das flüchtigste Brandöl, welches darin verdunstet ist; und außerdem ist das Gas gleich anfangs bei der Operation unklar von mechanisch mitgeführten, condensirten, aber nicht abgesetzten Theilen von brenzlichem Oel und Flüssigkeit, die sich nach einiger Ruhe absetzen. Das im Gase verdunstete Brandöl ertheilt ersterem die Eigenschaft, auch dann mit leuchtender Flamme zu verbrennen, wenn es gar kein ölbildendes Gas enthält.

Die in neuerer Zeit in Bezug auf die Gasbeleuchtung angestellten Versuche haben uns flüchtige, ölartige, den Gasen mitfolgende Producte der trocknen Destillation kennen gelehrt, auf die ich bei der zerstörenden Destillation der fetten Oele zurück kommen werde, da sie bis jetzt nur als Producte von diesen bekannt sind, obgleich sie wahrscheinlich in geringerer Menge auch bei der Destillation anderer Stoffe hervorgebracht werden.

Ueber die Anwendung, welche man von dem durch

trockne Destillation erzeugten Gase zur Beleuchtung gemacht hat, werde ich bei der Destillation von Steinkohlen und fetten Oelen noch das Nähere anführen.

Kohle. In dem Destillationsgefäße bleibt alle 4. der Kohlenstoff zurück, welcher sich nicht in Verbindung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, oder mit beiden ver-Hüchtigen konnte. Er wird in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, je nachdem die zersetzte Substanz vorher schmolz oder nicht. a) Wenn die Masse zuvor schmolz, so ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller Poren, glänzend, spröde und leicht zu pulvern, aber nur schwer zu Asche zu verbrennen. Sie enthält in diesem Zustand eine kleine Menge Wasserstoff, der sich aber durch eine äußerst kräftige Hitze austreiben läßt. Die schwarze Farbe geht dann in eine dunkelgraue, metallglänzende über, ganz ähnlich dem Graphit, womit diese so stark erhitzte Kohle auch wahrscheinlich identisch ist \*). In diesem Zustande mangeln der Kohle die wohlbekannten chemischen Wirkungen auf riechende und färbende Stoffe in Flüssigkeiten. b) Schmilzt dagegen die destillirte Substanz nicht, so behält die Kohle ihre Form bei, ist voller Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzenstoff waren, und welchen diese Kohle ihr ausgezeichnetes Vermögen, Gase einzusaugen und zu condensiren, verdankt, wie ich schon im I. Th. pag. 270. angegeben habe. Die Eigenschaften solcher Kohle fallen indessen verschieden aus, je nach dem sie in dem Destillationsgefäße einer stärkern oder schwächern Hitze ausgesetzt war. Bei Beschreibung der Verkohlung werde ich Gelegenheit haben, die Eigenschaften dieser Kohle noch besonders anzugeben. c) Wenn der Pflanzenstoff zwar nicht schmilzt, aber schmelzbare Stoffe eingemengt enthält, so wird die Kohle, mit Beibehaltung der Form des Pflanzenstoffs, metallglänzend und in ihrem Verhalten gerade wie die Kohle von schmelzenden Substanzen. Sol-

<sup>\*)</sup> Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Graphit eine von den Formen des Kohlenstoffs und nicht ein Supercarburetum des Eisens ist.

#### Holzsäure.

che Kohle erhält man von harzhaltigem Holz (Theerkohle, von Roggen, Waizen, Gerste, Bohnen u. dergl., wenn s der Destillation unterworfen werden.

#### Destillationsproducte vom Holz.

1. Holzsäure. Bei der Destillation des Holzes erhält man eine dunkelbraune, stinkende Flüssigkeit, va schon erwähnter Mischung. Diese bei der Holzverkohlung sich bildende Flüssigkeit, die auch von gewöhnlichen Kollenmeilern gesammelt werden kann, wird mit sehr gerisger Mühe fast ohne weitere Unkosten erhalten, da diese von den Verkohlungsproducten im Uebrigen bezahlt werden. Man hat daher Mittel aufzufinden gesucht, um die darin enthaltene Säure rein darzustellen, sowohl für die Bereitung technisch anwendbarer Salze, als auch zum Ersatz für Wein- und Bieressig. Zu ersterem Endzweck erhält man die Säure leicht anwendbar, in Beziehung auf letztere glückt es wohl auch, sie hinlänglich rein z bekommen, aber hierzu sind Operationen nöthig, welche den Preis des Products so sehr erhöhen, daß ma bis jetzt diese Säure noch nicht mit Vortheil zu Essig für die Haushaltung reinigen konnte.

Nach der Angabe von Stoltze enthält die brame Holzsäure I ihres Gewichtes Brandharz, worin das von ihm noch nicht gekannte Brandextrakt mitbegriffen is. Bei einer sehr gelinden Hitze und langsamen Destillation kann man 7 von der überdestillirten Säure farblos erhalten; darauf erhält man bei der Destillation bis zur Trockne  $\frac{1}{7\delta}$  braune, aber sehr starke Säure, die besonders aufzufangen ist, da sie viel unreiner ist, als die vorher übergegangene. Das zurückbleibende Brandharz und Extrakt werden dabei gewöhnlich zum Theil zersetzt, und lösen sich nachher, mit Zurücklassung von Kohle, in Alkohol auf, die auch beim Schmelzen ihre Flüssigkeit beeinträchtigt. Wenn man, statt bis zur Trockne zu destilliren, die Flüssigkeit, nachdem sie syrupdick geworden ist, mit halb so viel Wasser, als sie zuvor betrug, verdünnt, so destillirt ein großer Theil des Essigs ohne Brandharz über.

Durch

Durch wiederholte Destillation läßt sich die überdestillirte Säure nicht verbessern. War sie gelb oder braun, so hinterläßt sie eine Portion Brandharz, aber die übergehende Säure schmeckt und riecht noch eben so schlecht, wird in Berührung mit der Luft allmählich wieder gefärbt und giebt, nach dem Sättigen mit Alkali und Abdampfen, braune Salze.

Die Operationen, wodurch man die Essigsäure von dem brenzlichen Oel, womit sie verbunden ist, zu befreien sucht, zerfallen in zwei Arten. Nach der einen destillirt man die Säure von dem Brandharz ab und sucht dann in dem Destillat das der Säure mitfolgende Brandöl zu zerstören; nach der andern sättigt man die rohe Holzsäure mit einer Basis, und sucht das Brandharz, Brandextrakt und Oel von der Säure zu trennen.

Die erstere von diesen Reinigungsmethoden ist von Stoltze ausgeführt worden, der, wie er angiebt, auf diese Weise eine vollkommen reine Essigsäure gewonnen hat. Er destillirt die Holzsäure zur Trockne ab. Das gelbliche Destillat, welches nun von dem meisten Brandharz befreit ist, wird auf eine der drei folgenden Arten behandelt:

ŗ

a) Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 12 Pfd. feingepulverten Braunsteins gemengt, und dieses Gemenge 6 Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr - 90° gehalten. Darauf werden 90 Pfund zerstoßene, gut ausgebrannte Holzkohle zugefügt und das Gemenge noch 12 Stunden lang bei derselben Temperatur gehalten. Der brenzliche Geruch der Flüssigkeit ist dann größtentheils verschwunden, und sie riecht nun statt dessen stark sauer; sie wird nun bis zur Trockne abdestillirt.

b) Statt des Braunsteins kann man zu derselben Menge destillirter Säure entweder 12 Pfund Schwefelsäure, oder vortheilhafter  $7\frac{t}{2}$  Pfund Braunstein und 11 Pfund Schwefelsäure nehmen, womit nµn auf gleiche Weise wie mit bloßem Braunstein verfahren wird, mit dem Unterschiede, daß hierbei der brenzliche Geruch schneller verschwindet, und das Gemische also eher abdestillirt werden kann.

## Holzsäure.

Kochsalz,  $3\frac{1}{2}$  Pfd. Braunstein und  $5\frac{1}{2}$  Pfd. Schwefelsäure genommen, und im Uebrigen auf dieselbe Art verfahren.

Diese Beimischungen bezwecken, einen schnell eintretenden Oxydations - Prozefs zu bewirken, wodurch das Brandöl in Brandharz umgewandelt wird und also nachher bei der Destillation in dem Kessel zurückbleibt. Aber bei den beiden letztern Reinigungs-Methoden werden die Gefäße sehr stark angegriffen, und sie lassen sich daber wohl schwerlich im Großen ausführen. Stoltze empfiehlt deshalb als die beste die zuerst angegebene, welche indessen ebenfalls einen großen Misstand mit sich bringt, daß sich nämlich viel essigsaures Manganoxydul bildet, dessen Essigsäure verloren geht.

Die von diesen Gemischen abdestillirte Säure ist farblos, schmeckt und riecht noch schwach brenzlich, und muß von Neuem mit  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts gepulverter Holzkohle 12 St. lang digerirt werden; und die mit Schwefelsäure behandelte riecht nach schweflichter Säure, weshalb mit dem Kohlenpulver zugleich noch Braunstein zugesetzt werden muß. Nach dieser Digestion wird die Säure destillirt, und würde sie dann noch einen fremden Geruch beibehalten haben, so wird sie noch einmal mit  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts Holzkohle umdestillirt.

Die andere Methode ist der Hauptsache nach von Moller at erfunden und schon längst im Großsen, und wie es scheint mit Vortheil, ausgeführt worden. Die Holzsäure wird mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk), das mit Wasser zu Brei angerührt ist, gesättigt; der Kalk vereinigt sich mit viel Brandharz zu einer braunen, schwerlöslichen Verbindung. Das Klare wird von dem überflüssig zugesetzten Kalk abgelassen und darauf mit schwefelsaurem Natron, das in der möglichst geringen Menge Wassers aufgelöst ist, versetzt, so lange sich noch schwefelsaurer Kalk bildet. Nachdem sich dieser abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit abgelassen, der Gyps ein oder einigemal mit Wasser gewaschen und ausgepreßt, und darauf die Flüssigkeit in flachen Pfannen abgedampft. Während dessen scheidet sich beständig Brandharz in Menge auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welches beständig abgeschäumt werden muß. Nach dem Einkochen bis zu einem gewissen Grad, läßt man die braune Auflösung von essigsaurem Natron an einem kühlen Orte krystallisiren. Die Mutterlauge wird von den Krystallen getrennt und zur Krystallisation weiter eingedampft. Zuletzt bleibt eine schwarzbraune Flüssigkeit übrig, die keine Krystalle giebt, und die, außer essigsaurem Natron, Brandextrakt und eine Verbindung von Brandharz mit Natron enthält. Diese Flüssigkeit kann nur zur Gewinnung des Natrons benutzt werden, indem man sie nämlich eintrocknet und calcinirt.

ŗ

÷

i.

Ā

Ŧ

ŝ

Ē

ŝ

1

3

Ľ

:

Ē

ţ

Das krystallisirte Salz wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt, und darauf bei gelinder Wärme in gußż eisernen Kesseln in seinem Krystallwasser geschmolzen; 2 die Masse wird umgerührt, bis sie völlig trocken ist, und dann die Hitze so verstärkt, dass das Salz durch anfangende Verkohlung grau zu werden anfängt. Das Umrühren und die Hitze werden nun mit großer Sorgfalt vermehrt. Hierdurch wird nun bezweckt, das Salz, welches eine gewisse Temperatur verträgt, ohne sich zu zersetzen, bis nahe zu diesem Wärmegrad zu erhitzen, wodurch das in dem Salze noch vorhandene brenzliche Oel durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und der Wärme verkohlt wird. Hierbei wird aber auch etwas Essigsäure zerstört; wenn aber die Operation mit Vorsicht geleitet wird, so geschieht diels nur in unbedeutendem Grade.

Das kohlige Salz wird nun aufgelöst und umkrystallisirt, und aus dem so erhaltenen, vom Krystallwasser befreiten essigsauren Natron wird die Essigsäure durch Zersetzung vermittelst Schwefelsäure, theils mit, theils ohne Destillation, gewonnen.

Ohne Destillation erhält man die Säure, wenn das gut abgetropfte und getrocknete, aber nicht fatiscirte essigsaure Natron mit genau abgewogenen 35 Proc. Schwefelsäure von 1,85 nach und nach in kleinen Antheilen und mit der Vorsicht übergossen wird, daß sich die Masse nicht erhitzt. Das Salz schmilzt und verwandelt sich in

74 \*

### Holzsäure.

schwefelsaures Natron ohne Krystallwasser, welches ein Salzpulver bildet, während daß die Essigsäure mit dem Krystallwasser eine flüssige concentrirte Säure bildet. Hierbei wird etwas weniger Schwefelsäure, als zur völligen Zersetzung des Salzes erforderlich ist (was 0,36 seines Gewichts betrüge), zugesetzt, wodurch eine Einmengung von freier Schwefelsäure zur Essigsäure vermieden wird. Die concentrirte Säure klärt sich bald und wird von dem Salzniederschlag abgegossen. Sie enthält nun ungefähr 1 Procent schwefelsaures, und von 3 bis 5 Procent unzersetztes essigsaures Natron aufgelöst, je nachdem das Salz mehr oder weniger gut trocken und die Säure völlig concentrirt war, und ihr spec. Gewicht beträgt ungefähr 1,08.

Will man dagegen die Säure von den Salzen befreit haben, so wird das krystallisirte Salz genau mit 0,36 seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure in einer Destillirblase von Kupfer übergossen und mit Anwendung eines gewöhnlichen Kühlapparats von Zinn oder Silber zur Trockne destillirt. Ist der Helm und der Kühlapparat von Zinn, so wird das Destillat schwach unklar, wie wenn ein Tropfen Milch hineingefallen wäre, weshalb auch in den französischen Fabriken beide gewöhnlich von Silber sein sollen.

Die so erhaltene Essigsäure hat ein spec. Gewicht von ungefähr 1,05, ist farblos, scharf sauer, hat aber dabei einen Nachgeschmack und einen unbedeutenden, aber doch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich durch Zusatz einer geringen Menge von Blutlaugenkohle wegnehmen läfst, von der sie nachher, wenn sie gut ausgewaschen war, nur abgegossen zu werden braucht. Die so gereinigte Säure ist zu allem Behuf, wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, wenn sie in gehörigem Grade mit Wasser verdünnt wird. Gewöhnlich schmeckt sie etwas schärfer sauer, als der durch Gährung gewonnene Essig, wenn sie auch beide gleich viel Säure enthalten, was davon herrührt, dafs in dem durch Gährung erhaltenen Essig verschiedene, mit der Säure verbundene, organische Stoffe enthalten sind, die zwar ihre Eigenschaften als Säure nicht aufheben, ihr aber doch einen milderen Geschmack ertheilen. Zu der verdünnten Essigsäure setzt man gewöhnlich ein wenig Essigäther und braungebrannten Zucker, oder selbst auch Wein, um solchen Essig dem durch Gährung gebildeten ähnlich zu machen. Mit Gewürzen, z. B. mit Esdragon (Artemisia Dracunculus) versetzter Essig aus Holzsäure, läßt sich nicht mehr von dem ebenfalls gewürzten gegorenen Essig unterscheiden.

Nach Stoltze giebt das Holz von allen Baumarten, wenn es gut ausgelaugt und von Harz und andern löslichen Stoffen befreit ist, gleich viel überdestillirte Flüssigkeit, aber von sehr ungleichem Gehalt an darin aufgelöster Essigsäure. Birken- und Buchenholz geben, von den gewöhnlicheren Holzarten, die meiste, und Nadelholz die wenigste Holzsäure. Folgende tabellarische Aufstellung ist ein Auszug aus Stoltze's Angaben über diesen Gegenstand. Die Tabelle enthält in der ersten Columne den Namen eines wildwachsenden Baumes; in der zweiten die Menge der Holzsäure in Procent vom Gewicht des Holzes; in der dritten die Menge von kohlensaurem Kali, welche von 1 Unze Holzsäure gesättigt wird, in Vergleich mit gewöhnlichem guten Essig, wovon 1 Unze 32 Gran von diesem Salz sättigen muß; in der vierten und fünften das brenzliche Oel und die Kohle in Procent vom Gewicht des Holzes, welches im höchst möglichen, lufttrocknen Zustand angenommen ist.

i.

١

i

ł

ł

100 Theile lufttrocknos Holz geben	Holzsäure.	Wovon I Unze sättigt KC in Gren.	Brenzliches Oel.	Kohle.
Birke, Betula alba	45	55	8,60	
Buche, Fagus sylvatica	44	54	9,55	24,6
Eiche, Quercus Robur	43	50	9,06	26,2
Esche, Fraxinus excelsior.	46,8	44	8,80	22,1
Weilse Pappel, Populus alba	45,8	39	8,05	23,4
Faulbaum, Prunus Padus	43,75	39 37	10.35	21.6
Wachholder, Juniperus communis .	45.8	29	10.73	22.7
Tanne, Pinus Abies	41.2	29	13,70	
Fichte, Pinus sylvestris	42,4	28		21,5

#### Holzsäure.

Der gereinigte Holzessig ist von großer technische Anwendung, und er braucht hierbei nicht zu dem Grai von Reinheit gebracht zu werden, wie er bei seiner Arwendung zu Speisen nothwendig ist. Es werden dam: mehrere chemische Präparate zum Bedarf der Färber und Cattundrucker bereitet. Er wird zur Fabrication von Bleizucker angewendet; ist er aber hierbei nicht von aller Brandöl völlig befreit, so ist der Bleizucker nicht zur Krystallisiren zu bringen, sondern efflorescirt in schwamzartigen Auswüchsen. Diesem Uebelstande läßt sich jedoct abhelfen, wenn man, nach Colin, die Auflösung m: einem sehr geringen Zusatz von Salpetersäure aufkocht, die eine braune, körnige Substanz niederschlägt und die Auflösung roth färbt. Durch Behandlung mit Kohepalver verliert sie nachher die Farbe und giebt schöne Krystalle von Bleizucker.

Die unreine Holzsäure besitzt ein ausgezeichnetes faunißwidriges Vermögen; Fleisch, welches einige Stunde: darin gelegen hat, trocknet nachher in der Luft, ohne z faulen, wird aber hart und zähe, so dals sich diese Ar. der Aufbewahrung nicht für Fleisch eignet, welches zu Nahrung dienen soll, Eine Stelle in der Historia naturelis von Plinius läßt vermuthen, daß die Aegypter dies Eigenschaft der Holzsäure bei den Mumien angewendet haben. Bei Beschreibung des Theerschwelens giebt er an dals dabei eine, wie Wasser dünne Flüssigkeit erhalter. werde, die in Syrien Cedrium genannt werde und eine solche Kraft besitze, daß die Leichen, welche in Aegypten damit durchtränkt würden, nicht mehr faulten \*). In neuerer Zeit hat man auch gefunden, daß sie das Vermogen besitzt, in Krebsschaden die Verderbniß und den dadurch entstehenden üblen Geruch zu verhindern.

<sup>\*)</sup> Die Stelle in Plinius Hist, nat. L. XVI. (Th. II. pag. 20.) heißs also: "Pix liquida in Europa e teda (Pinus sylvestris) coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Ligaum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet; primus sudor, aquae modo, fluit canali, hoc in Syria cedrium vocatur, cui tanta est vis, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfuta serventur.

2. Holzspiritus (Spiritus oder Aether pyroxilicus) bildet sich, nebst der Holzsäure, in geringer Menge, und geht bei der Destillation der Letzteren zuerst über. Er wurde zuerst von Ph. Taylor beobachtet, der zeigte, daßs er eine eigenthümliche, dem Alkohol analoge, aber damit nicht identische Flüssigkeit sei. Colin hielt denselben für den weiter unten zu beschreibenden Essigspiritus; zuletzt sind seine Eigenschaften und Zusammensetzung von Macaire und F. Marcet untersucht worden.

Um diese Flüssigkeit, die nur bei Bereitung der Holzsäure im Großen erhalten werden kann, darzustellen, destillirt man Holzsäure, und fängt das zuerst Uebergehende für sich auf, so lange sein specifisches Gewicht geringer als das des Wassers ist. Die so erhaltene spirituöse Flüssigkeit wird ganz auf dieselbe Art wie Alkohol concentrirt, und da sie sowohl etwas freie Säure, als auch Brandöl enthält, so wird sie bei der Concentration über kohlensaures Kali oder Magnesia, nebst gut ausgebrannter Holzkohle, und zuletzt, um sie wasserfrei zu erhalten, über Chlorcalcium destillirt.

Der Holzspiritus ist farblos, dünnflüssig wie Alkohol, von starkem ätherischen, etwas ameisenartigem Geruch, und läßt, wenn er von brenzlichem Oel nicht gänzlich befreit war, beim Verdunsten auf dem Gefäße einen Geruch nach Terpenthinöl zurück. Sein Geschmack ist brennend und dem von Pfeffermünzöl etwas ähnlich. Sein spec. Gewicht ist 0,828. Er kocht bei + 65°,5. Er läßt sich leicht entzünden und verbrennt mit blauer, nicht rußender Flamme ohne Rückstand. Macaire und Marcet geben an, daß er von Wasser nicht aufgelöst werde, sondern daß er, damit umgeschüttelt, eine sich nicht scheidende Emulsion bilde. Vauquelin, der ebenfalls etwas der Art bemerkte, fand, daß er von mehr Wasser aufgelöst werde. Taylor und Colin geben dagegen an, daß er sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lasse. Taylor brachte solche Gemische von 0,90 bis 0,83 specifischem Gewicht hervor. Mit Alkohol läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen und wird, nach Macaire und Marcet, daraus durch Wasser gefällt, und schwinznachher auf der Oberfläche des Gemisches. Er läßt sic mit Aether, aber nicht mit Terpenthinöl und Baumöl vermischen \*).

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, wird a roth, unklar, und beim Destilliren geht nachher der grisere Theil vom Holzspiritus unverändert über, es bilder sich nichts Aetherartiges, die Flüssigkeit in der Retore schwärzt und verkohlt sich, und zuletzt geht ein wenig Koblenwasserstoffgas im Minimum über. Mit Salpetersäure z gleichen Theilen destillirt, wird er in eine eigene flüchtige Flüssigkeit umgeändert, die, über Bleioxyd oder Takerde rectificirt, zur Entfernung von zugleich übergengener Salpetersäure, einen eigenen süßen Geschneck bat und sich in allen Verhältnissen mit Wasser vermischen läßt. Von Salzsäure wird er nicht verändert, aber Chlor übt darauf einen merkwürdigen Einfluß aus. Er absorbit nämlich Chlorgas, und färbt sich dabei zuerst gelb; bein weiteren Einleiten des Gases wird er aber in wenige Minuten wieder gebleicht und das Chlor in Salzsäure ungeändert. Wird derselbe nun über Bleioxyd destillin, so erhält man eine spirituöse Flüssigkeit, die nach Retig riecht und schmeckt, 0,889 spec. Gewicht hat und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen läßt. Der gleichzeitigen Einwirkung von Licht und Luft ausgesett, wird diese Flüssigkeit sauer und gelb, wird aber durch Destillation über Bleioxyd wieder farblos und von Säure befreit.

Der Holzspiritus löst unter Wärmeentwickelung Kalihydrat auf und färbt sich nach einer Weile gelb. Auch Campfer, Harze und Gummiharze löst er auf.

Er besteht, nach der, durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellten Analyse von Macaire und Marcet, aus:

<sup>\*)</sup> Nach Golin läßt er sich mit Baumöl vermischen. Diese Widersprüche in so einfachen Verhältnissen scheinen anzudeuten, daß es vielleicht mehrere Arten von Holzspiritus giebt, die mit einander Aehnlichkeit haben, aber in gewissen Verhältnissen von einander unterschieden sind.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	
Kohlenstoff	44,53	5	44,27	
Wasserstoff	9,16	13	9,40	
Sauerstoff	46,31	4	46,33	

Seine Zusammensetzung kann also durch 40 + 5C-+ 13 H ausgedrückt, oder mit 4 H + 5 CH repräsentirt werden.

Essigspiritus (Spiritus pyroaceticus) ist eine von Chenevix schon längst vor Entdeckung des Holzspiritus aufgefundene und beschriebene Flüssigkeit, die bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze erhalten wird, und die ich, wegen ihrer großen Aehnlichkeit mit dem Holzspiritus, hier anführen will.

t

Der Essigspiritus ist aus essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd und essigsauren Alkalien bereitet worden. Er bildet sich besonders in der zweiten Hälfte der Destillation, weshalb man das Destillat von dieser besonders auffängt. Dasselbe wird vom brenzlichen Oel befreit und umdestillirt, wobei man das znerst Uebergehende auffängt und über kohlensaures Kali oder Chlorcalcium rectificirt. Man kann ihn auch vermittelst kohlensauren Kali's ohne neue Destillation abscheiden, indem man dasselbe bis zur Sättigung in der Flüssigkeit auflöst. Da er gewöhnlich eine gewisse Menge brenzliches Oel von einem knoblauchartigen Geruch hartnäckig zurückhält, so ist es zweckmäßig, bei dieser Rectification etwas Blutlaugenkohle zuzusetzen.

Vom Wasser und brenzlichen Oel befreit, ist er ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von einem durchdringenden, aromatischen, etwas ätherartigen Geruch und einem brennenden, scharfen Geschmack. Sein spec. Gewicht wird verschieden angegeben; von Chenevix zu 0,7864, von Desrosne zu 0,79, und von Trommsdorff zu 0,75. Er erstarrt nicht bei -15°, und er kocht bei +59°. Er ist leicht entzündlich und brennt mit einer blauen, an der Spitze weißen und nicht rußenden Flamme. Atmosphärische Luft, mit seinem Dampfe gemengt, wird entzündlich und brennt, wenn sie aus einer feinen Röhre 1

## Essigspiritus.

ausströmt. Er läßt sich in allen Verhältnissen mit Wiser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen mische: Wasser trübt denselben nur so lange, als er noch Brand aufgelöst enthält. Von Schwefelsäure wird er roth, erha sich aber in der Kälte klar. In der Wärme wird er divon verkohlt, ein Theil vom Spiritus destillirt über, & anderer wird zerstört und schwärzt die Säure, aber = bildet sich kein Aether. Salpetersäure zersetzt denselbeund giebt zuletzt Oxalsäure. Salzsäure verbindet sich dmit, und werden sie mit einander destillirt, so geht eine saure Flüssigkeit über, und es bleibt ein kohliger Rudstand. Wird erstere über kohlensaures Kali destillirt, sc bleibt in der Retorte eine nach Theer riechende Masse. und das Destillat besteht aus einer wasserhaltigen, farblosen, schwereren Flüssigkeit, und einer leichteren, geben, spirituösen, welche einen brennenden Geschmack hat, sich wenig mit Essigspiritus mischen läßt, 40 Theile Wasser zur Auflösung bedarf, welche Auflösung nicht das salptersaure Silberoxyd fällt, beim Verbrennen aber start: Dämpfe nach Salzsäure giebt. Chlor wird von Essigsprtus verschluckt, der dadurch einen erstickenden Geruc annimmt und sich gelb färbt, ohne nachher diese Farb zu verlieren. Nach einiger Zeit trennt sich die Flüssie keit in zwei Schichten. Die obere ist etwas unklar, las sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme und Zurücklassung von sehr saurem Wasser; sie löst sich im Wasser, welche Lösung anfangs brennend, hernach aber schwat süls und nicht im mindesten rettigartig schmeckt, wie e bei der entsprechenden Verbindung von Holzspiritus der Fall ist. Die schwerere Schicht ist gelb, von ölartige Consistenz, brennt mit rauchender, dunkelgrüner Flamme und starker Entwickelung von Salzsäure, ist im Wasser unlöslich, aber auflöslich in Alkohol, woraus sie von Wasser in schweren Tropfen abgeschieden wird.

Der Essigspiritus löst Kalihydrat auf und färbt sich dadurch gelb. Er löst ferner Chlorgold auf, und vermischt man eine sehr stark concentrirte Auflösung des Goldsalzes mit Essigspiritus, so scheidet sich die spirituöse Auflösung von der wässrigen. Der Essigspiritus löst Camofer, Cautschuck und thierisches Fett auf.

Er besteht, nach der Analyse von Macaire und Marcet, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,3	2 .	55,04
Wasserstoff	8,2	4	8,96
Sauerstoff	36,5	1	36,00

3. Theer und Pech (Pix liquida und Pix sicca) wird ein brenzliches Oel genannt, das gewöhnlich bedeutend mit unzerstörtem Harz gemengt ist und durch eine Art von abwärtsgehender Destillation der harzreicheren Theile mehrerer Pinusarten gewonnen wird. Diese Operation wird das Theerschwelen genannt, und man sammelt dazu solche Theile von Fichten und Tannen, welche viel Harz enthalten. Zu dieser Destillation macht man, an der Seite eines Bergabschusses, eine conische Grube mit nach unten gewandter Spitze, wo sie eine Oeffnung hat, die durch eine Rinne mit geringem Fall zu einem an der Seite angebrachten Reservoir leitet. Die Grube wird nun mit dem zerhackten Theerholz fast ganz gefüllt. An der Seite derselben hat man einen Rauchfang angebracht; und man deckt sie mit Aesten und darüber mit Torf und Erde zu, worin man einige Oeffnungen für den Zutritt der Luft läßt. Das Holz wird nun oben angezündet, das Feuer dann gedämpft, so daß es nur verkohlt und die Hitze sich von oben nach unten verbreitet. Dabei bildet sich in dem der Hitze am nächsten liegenden Holze eine Portion brenzliches Oel, welches vom Harze in dem darunter liegenden Holze aufgesogen wird,

## Theer und Pech.

dasselbe flüssig macht, wo sie denn beide mit einande auf den Boden der Grube fließen, von wo sie in de Rinne ausfließen. Zu Anfang der Operation kommt vie Holzsäure mit einem dünneren Theer, dann aber bestände weniger Flüssigkeit und mehr consistenter Theer. Nach dem sich die Hitze allmäblich bis zum Boden der Grube ausgebreitet hat, ist die Operation beendigt, und in der Grube bleibt eine glänzende, dichte und schwere Kohle zurück, die man Theerkohle nennt.

In Deutschland, wo das Holz größeren Werth at bei uns in Schweden hat, bedient man sich, statt der Grube, eines stehenden Cylinders von Eisenblech, der unten eine Ablaufrinne hat, und oben, nach Einfüllung des Theerholzes, luftdicht verschlossen werden kann; um denselben ist in kleinem Abstand ein anderer Cylinder gemauert, so dass nun zwischen beiden gefeuert werden kann. Auf diese Weise läßt sich die Hitze besser reguliren, und es geht weniger Theer verloren. Zu Anfang dieser Operation fliesst ein harzhaltiges Liquidum, die sogenannte Theergalle, aus, auf deren Oberfläche sich nat einiger Ruhe ein Hüssiges, wenig gefärbtes Harz ansammelt, welches durch Destillation mit Wasser eine Ar. stinkenden Terpenthins (Kienöl, Oleum templinum oda Oleum pini) giebt, und in dem Destillationsgefäße dz sogenannte weisse Pech (Pix alba) zurückläßt. Es is anzunehmen, dass diess durch die trockne Destillation an dem Holze fast ohne Veränderung ausgetriebene Substanzen sind.

Der Theer ist eine zähe, braune, halbflüssige Mass von eigenem Geruch, die sich lange weich erhält, ohne zu erhärten. Er besteht aus mehreren mit Essigsäure verbundenen Brandharzen und aus Colophon, die sämmtlick theils in Terpenthinöl, theils in Brandöl zu der halbflüssigen Masse aufgelöst sind. Wird Theer mit Wasser angerührt, so bekommt dieses eine gelbe Farbe und den Geschmack des Theers, sowie die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Diese Auflösung wird Theerwasser, Aqua picea, genannt, und mitunter als Heilmittel, in der Gerberei zum Schwellen der Häute und mehrerem andern Behuf gebraucht. Der Theer ist übrigens in Alkohol und Aether löslich und läßt sich mit fetten und flüchtigen Oelen mischen.

Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht ein Gemenge von Terpenthinöl mit viel Brandöl und etwas Brandharz über, das braun ist und einen starken unangenehmen Geruch hat. Dieses Oel wird Pechöl genannt. Durch Umdestilliren mit Wasser wird es farblos. - In der Destillirblase bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten erhärtet und Pech (Pix sicca oder mavalis) genannt wird. Das Pech wird indessen nicht gewöhnlich durch Destilliren mit Wasser bereitet, sondern man kocht den Theer in offenen Kesseln bei gelinder Wärme ein, wobei die weniger flüchtigen Theile des Pechöls auf im Rauchfange aufgehängten Reisbündeln aufgesammelt werden. Das so gesammelte Pechöl enthält indessen sehr viel Theer und ist so dickflüssig, daß es an den Reisern kleben bleibt. Es wird davon abgelöst und in Tonnen verwahrt.

Das Pech besteht aus Brandharz und Colophon, das Meiste ist jedoch Brandharz. Es ist bei  $+33^{\circ}$  weich, so daß es sich kneten und ausziehen läßt; und wird eine eben in den Händen geknetete Kugel von weichem Pech heftig auf den Boden geworfen, so zerspringt sie mit glasigem Bruch. Das Pech schmilzt in kochendheißem Wasser, ist in Alkohol und sowohl in kaustischen als kohlensauren Alkalien auflöslich.

Theer und Pech haben eine ausgedehnte Anwendung. Der Theer wird zu Wagenschmiere und zum Bestreichen von Holz- und Tauwerk, um den Einfluß von Wasser und Luft zu verhindern, angewendet. Eben so und zu noch vielem anderen Behuf das Pech. Dünner Theer und Pechöl werden, statt des fetten Oels, zur Gasbeleuchtung angewendet, und machen unstreitig das zweckmäßigste und am wenigsten kostbare Material zu diesem Endzweck aus.

Eine Art von dünnem Theer wird in Rufsland aus

# 1176 Holzverkohlung in Ocfen.

Birkenholz gemacht, wo man denselben Deggut ode Doggert nennt und zum Einschmieren des Juftenleden anwendet. Es ist besonders die Birkenrinde, welche hiebei das meiste brenzliche Oel giebt.

4. Kohle. Bei Bereitung der Holzsäure bleibt da in Kohle umgewandelte Skelett des Holzes zurück. Dies Verkohlung wird übrigens auf mannigfaltige Art vorge nommen; oft nimmt man dabei auf die flüchtigen Preducte keine Rücksicht, sondern läßt sie verloren geba und macht nur die Kohle zum Gegenstand der Operation. Im Allgemeinen geschieht das Kohlenbrennen nach zwei verschiedenen Principien, nämlich entweder in einem verschlossenen Raum durch eine von außen angebrachte Hitze, d. h. durch trockne Destillation, oder in einem nur bis zu einem gewissen Grade verschlossenen Baum, worin man einen Theil des eingelegten Holzes verbretnen lässt, um mit der dadurch erzeugten Hitze das übrige in Kohle zu verwandeln. Die erstere Art wird die Verkohlung in Oefen, die letztere die Verkohlung in Meilern genannt.

Verkohlung in Oefen. a) Will man zugleich die Holzsäure gewinnen, so wird die Verkohlung in großen Kasten von Eisenblech, mit luftdicht aufgesetztem Decke. vorgenommen, die in einem zu ihrer Heitzung bestimmten gemauerten Ofen eingesetzt, mit Holz gefüllt, vaschlossen und geheitzt werden, wobei man zugleich de sich entwickelnden Gase, nachdem sie durch den Killapparat gegangen und darin alles Condensirbare abgesetzt haben, in den Feuerraum leitet, wo sie verbrennen me dadurch bedeutend zur Ersparung an Brennmaterial betragen. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt und die Verkohlung beendigt ist, wird der Kasten vermittels eines Krans aus dem Ofen gehoben und ein anderer eingesetzt. Sobald er erkaltet ist, werden die Kohlen beausgenommen. Hierbei sind die Kohlen das Nebenproduct, und die Holzsäure macht das Hauptproduct aus.

b) Aus dünnen Platten von Gußseisen werden größere, parafilelepipedische Räume gemacht, die geöffnet

und haltdicht verschlossen werden können; unter ihrem Boden, und zum Theil auch an den Seiten, ist ein gemauerter Feuerraum, wodurch der Ofen geheitzt und wovon der Rauch um den obern Theil geleitet wird. In einen solchen Ofen wird das Holz gesetzt und durch die Hitze von außen verkohlt. Man kann hierbei Vorrichtungen zum Auffangen der Holzsäure anbringen, und auch bei dieser Verkohlungsweise benutzt man das sich entwickelnde Gas zur Vermehrung der Hitze unter dem Ofen.

Diese Verkohlungsmethode giebt, ganz gegen das, was man im Voraus vermuthen sollte, schlechtere und weniger Kohle, als wenn die Luft Zutritt hat. Die Ursache hiervon ist, dass aller im Holze enthaltener Wasserstoff, da er nicht mit Sauerstoff in Berührung kommt und sich mit diesem verbinden kann, Kohlenstoff wegnimmt, während dagegen bei dem folgenden Prozefs, wobei die Luft in einer gewissen Menge Zutritt hat, viel Wasserstoff auf Kosten der letzteren verbrennt und die Kohle, womit er sich sonst verbunden hätte, zurückläßt. Bei dieser Verkohlungsmethode bekommt man 82 Procent vom Volum des Holzes Kohle, was aber nur 23 Procent vom Gewicht des Holzes ausmacht, da sie sehr porös ist. Zu dieser Verkohlung wird t von dem im Ofen enthaltenen Holze verbraucht, die Hitze abgerechnet, welche das verbrennende Gas liefert. Mit Abzug dieses Holzes wird die Kohlenausbeute dem Volum nach 70, und dem Gewicht nach 20 Procent.

ł

i

I

t

ì

ł

ł

ł

ı

I

Verkohlung in Meilern. a) Die gewöhnlichen Kohlenmeiler können auf mehrfache Weise eingerichtet sein. Das allgemeine Princip ihrer Construction besteht darin, dals man das Holz entweder so zusammenstellt, daßs es einen breiten und niedrigen, abgestumpften Kegel, einen stehenden Meiler, bildet, oder so zusammenlegt, dass es eine rundliche, fast gewölbte Masse, einen liegenden Meiler, ausmacht; und diese werden nun mit einer Bedeckung von Torf, Erde und Kohlengestiebe umgeben, so dass der Zutritt der Luft zum Holze verhindert wird. Der Meiler wird in der Mitte angezündet. und wenn er in Brand gerathen ist, verstopft man è Oeffnung und läßt nur hier und da Löcher zum Eintten von frischer und zum Ausgang der verbrauchten la und von Rauch. Das Volum des Holzes nimmt bei die ser Verkohlung ungefähr um ; ab, die Wände fallen 4 durch nach und bekommen leicht Risse, die sogleich mstopft werden müssen. Bei guter Leitung des Meiles bekommt man nach beendigtem Brand ungefähr 70 h. cent vom Volum des Holzes Kohlen; unter gewöhnliche Umständen rechnet man indessen auf nicht mehr ab il bis 65 Procent \*).

b) Die gemauerten Meiler werden in Fraireich angewendet. Man führt einen cylindrische oder conischen Ofen von Mauersteinen auf, um de benun ein Erdwall aufgeworfen ist. Durch Röhren, wicht nach Willkühr verschließbar sind, wird die Luft n den unteren Theil des Meilers geleitet, und oben wird a mi einem luftdicht schließsenden Deckel von Eisenplauen be deckt, woraus eine mehrere Zoll weite Röhre den Rane ableitet, der durch mehrere mit einander in Verbindmi stehende Fässer von Holz geleitet wird, und zulett dad einen Schornstein entweicht. Statt des Deckels von Eise gebraucht man zuweilen eine Bedeckung von Torf 🖬 Gestiebe, welche sich in dem Maasse, als sich das Hut beim Verkohlen zusammenzieht, nachsenkt, und der Rand wird durch eine, ungefähr aus derselben Höbe des Mer lers ausgehende Röhre abgeleitet. Auf diese Art verbie det man in der Umgegend von Paris die Gewinnung de Holzsäure mit der Meilerverkohlung.

In Schweden hat neuerlich Hr. Schwartz eine Kohlenofen eingeführt, welcher nach demselben Princip w2

<sup>\*)</sup> Oft bekommt man, nach den gemachten Berechnungen, rei weniger, z. B. 45 bis 48 Procent vom Volum des Holzes; des ist indessen, wenn nicht offenbare Nachlässigkeit die Ursache it. immer eine Folge von Verrechnung, wenn das Volum des Holes nach dem Umfang des Meilers geschätzt, die Kohlen aber gest gemessen werden. Auf diese Weise sind die Vergleichungen f macht, welche die Meilerverkohlung in ein so usvortheilung Licht gesetzt haben.

wie die Meiler verkohlt, in dem aber die Verbrennungsproducte nicht aufwärts gehen, sondern sich in einer Rinne auf dem Boden des Ofens sammeln und durch Kanäle abfließen, die zugleich den Rauch zu einem, in einiger Entfernung stehenden Schornstein leiten, und der Rauch nun die zum Auffangen der Holzsäure und des Theers bestimmten Reservoire passiren mußs. Die Feuerung geschieht mit Holz in kleinen Oeffnungen auf den Seiten des Ofens. Die heiße und ihres Sauerstoffs beraubte Luft steigt im Ofen auf und verkohlt das darin befindliche Holz, worauf sie abgekühlt, von der aufsteigenden heißern verdrängt, und endlich in den Schornstein getrieben wird. Diese Art von Ofen hat vor den meisten Verkohlungsöfen den Vorzug, daß sie die Verkohlung ganz im Großen gestattet; sie verbindet aber damit den allen Verkohlungsöfen gemeinschaftlichen Nachtheil, daß nicht selten das Holz von sehr weit hergebracht werden muß, wodurch also ihre Vortheile leicht verloren gehen. Theer und besonders Holzsäure werden in großer Menge erhalten. Einige wenige solcher, in beständiger Wirksamkeit sich befindender Oefen könnten ganz Europa mit Holzsäure versehen, wenn die erhaltene Säure, mit Kalk gesättigt und zur Trockne eingekocht, ein Ausfuhrartikel werden würde. Sie könnte zu einem äußerst geringen Preis verkauft werden, wenn man die Einrichtung träfe, daß man die Hitze bei der Verkohlung zum Einkochen des holzsauren Kalkes anwenden könnte.

Die auf die eine oder andere Art gewonnenen Kohlen müssen vollständig verkohlt sein, d. h. alles verloren haben, was durch Hitze auszutreiben ist, müssen zusammenhängend sein und beim Anschlagen klingen. Alle Brände müssen bei der nächsten Verkohlung von Neuem verkohlt werden.

Im Allgemeinen giebt alles völlig ausgetrocknete Holz 0,25 seines Gewichts Kohle; dieß variirt aber bei den verschiedenen Holzarten zwischen 0,22 und 0,27 nach verschieden feuchtem Zustand und den verschiedenen in den Poren des Holzes enthaltenen fremden Stoffen. Nach den III. 75

## Holzkohle.

Versuchen von Karsten, soll auch die Schnelligkeit, rwelcher das Holz erhitzt wird, auf die Verschiedenartikeit des Resultats Einfluß haben; denn derselbe fand, dawenn das Holz beim Verkohlen sehr rasch bis zum Glüber erhitzt wird, man nur ? von der Kohlenmenge bekomm die nach langsamem Erhitzen zurückbleibt.

Neuerlich hat Chevreusse auf die Verschiedenher der Eigenschaften der Holzkohle, je nachdem sie bei eine höheren oder niedrigern Temperatur verkohlt ist, aufmertsam gemacht. Er erhitzte Holz von trocknen Aesten in einer Retorte bei einer dem Rothglühen nahe kommes den, aber noch nicht so weit gestiegenen Temperatur, womit so lange angehalten wurde, als sich noch et was Flichtiges entwickelte. Er nahm dann die Hälfte der Koklen heraus und erhitzte dann den Rückstand bis zum Gähen. Bei Vergleichung der so erhaltenen beiden Arten fand er: a) daß die nicht geglühten Kohlen die Elektricität nicht leiten, mit Zink keine Contactselektricität geben, sehr schlechte Wärmeleiter sind und äußerst leicht verbrennen: b) dass die geglühten dagegen die Elektricität leiten, in Berührung mit Zink negativ werden, in dem Grade gue Wärmeleiter sind, als sie stark erhitzt wurden, und un so viel schlechter brennen, daß wenn gleich große Stücke angezündet und in Sauerstoffgas gebracht werden, da ungeglühte verbrannt ist, ehe noch das geglühte bis m Hälfte verzehrt ist; c) daß sich die Kohlen beim Glüben von 4 bis 4 von dem Volum vor dem Glühen zusammerziehen, und daß sie vor dem Glühen Feuchtigkeit und Luft 10 mal stärker aufsaugen, als nach dem Glühen, das aber diese Absorption übrigens gleich groß bleibt, was gewöhnlich von 0,18 bis 0,20 vom Gewicht der Kahle beträgt. Diese Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Kohle je nach den verschiedenen Temperaturen, in denen sie gebildet wurde, scheint besonders auch in Beziehung auf die Fabrication des Pulvers Aufmerksamkeit zu verdienen.

Producte von der Destillation der Steinkoblen. Nachdem man in England und mehreren anderen Ländern die Gasbeleuchtung eingeführt hat, und man den größeren Theil des Gases durch Destillation der Steinkohlen gewinnt, sind eine Menge von Nebenproducten erhalten worden, welche beachtet und angewendet zu werden anfangen.

1. Steinkohlentheer und Steinkohlenöl. Die Steinkohlen geben bei der Destillation weit weniger wasserhaltige Producte, als das Holz, und diese bestehen aus einer Auflösung von kohlensaurem und schweflichtsaurem Ammoniak, die zur Bereitung von reinem kohlensauren Ammoniak und zu Salmiak benutzt werden. Das meiste, was in flüssiger Form übergeht, besteht aus reinem Theer, der im Aeußern etwas dem Theer von Holz gleicht, im Geruch und vielen andern Verhältnissen aber von demselben verschieden ist. Er ist wie der Holztheer, eine Auflösung von Brandharz in Brandol, aber dieses Brandharz ist nicht sauer, sondern statt dessen eine Verbindung von Brandharz mit Ammoniak. Wird dieser Theer mit Wasser destillirt, so bekommt man in der Vorlage ein dunkelgelbes, dem Petroleum nicht unähnliches Brandöl, welches auf einer, zugleich mit überdestillirenden Auflösung von kohlensaurem Ammoniak schwimmt. Bei wiederholter Destillation mit einer neuen Menge Wassers hinterläßt es noch etwas Brandharz und geht nun strohgelb über. Es besitzt dann einen starken, durchdringenden und eigenthümlichen Geruch, und hat mit Naphtha von Petroleum viel Analogie, von der wir auch gesehen haben, daß sie aller Wahrscheinlichkeit nach ein, wiewohl durch einen anderen Prozess entstandenes Product von Steinkohlen ist. Sein spec. Gewicht ist 0,770, und es ist so flüchtig, dals es, auf die Hand getropft, sehr schnell verdunstet und die Haut trocken läßt. Es brennt mit klarer und rußsender Flamme: es löst Kautschuck auf. welches nach Abdampfung des Oels bei +100° Temperatur, mit Beibehaltung seiner Elasticität, zurückbleibt. Diese Eigenschaft ist in England von Macintosh benutzt worden, welcher dieses Oel zur Auflösung von Kautschuck im Großen destillirt, um damit die schon pag. 649. erwähnten wasserdichten Zeuge zu verfertigen.

Hinsichtlich des Brandharzes der Steinkohlen, so ist

mir nicht bekannt, daß damit Versuche angestellt worden sind.

2. Naphthalin. Außer dem Brandharz und de Oel enthält der Steinkohlentheer noch einen Körper, & zuerst von Garden beobachtet, und nachher von Ki ausführlich beschrieben und benannt worden ist Me erhält denselben, wenn größere Quantitäten von Steinkolentheer für sich, ohne Wasser, bei einer sehr gelindz allmählich verstärkten Wärme erhitzt werden; zuers Brandöl allein über, dann kommt Brandöl mit sufzlöstem Naphthalin, und darauf sublimirt sich Naphthali allein in Krystallen, und wird die Operation bei westärkter Hitze fortgesetzt, so kommen zuletzt die Product von der Zerstörung des Brandharzes.

Kidd erhielt dieses Product bei einem Versuch in Steinkohlentheer zur Gasbeleuchtung anzuwenden. Erki den Theer tropfenweise in einen glühenden Eisencyinder fallen, und fing die Zersetzungsproducte in einem Apper auf, welcher die nicht gasförmigen condensirte und de gasförmigen weiter leitete. Der Steinkohlenther # dabei eine Menge von Kohle ab, welche den Eisencyiader bald ausfüllt, und in der kalten Vorlage condenst sich ein ammoniakhaltiges Wasser, welches zugleich etwa schwefelsaures Ammoniak und Salmiak enthält, und E dieser Flüssigkeit schwimmt ein dunkler, fast schwarz. aber ziemlich dünnflüssiger Theer, der sich von dem # gewendeten darin unterscheidet, dals seine flüchtigen freducte, Brandöl und Naphthalin, die bei dem Durchgauf durch den glühenden Cylinder gar nicht oder nur weit zersetzt werden, darin in größerer Menge im Verhälmis zum Brandharz als im gewöhnlichen Theer entbalten sind dessen meistes Brandharz durch die Hitze zerstört worde ist. Als dieser Theer nachher für sich in einer gläsernen Retorte destillirt wurde, indem man diese 48 Storden lang in einer Temperatur zwischen + 60° und 50° hielt, so ging ein gelbes Oel und ein ammoniakalische Wasser über, wovon jedes ungefähr 4 vom Volum der in der Retorte destillirten Masse betrug. Mit derselben

Temperatur wurde nachher noch 20 Stunden lang angehalten, wobei sich ungefähr  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht der Masse Naphthalin daraus sublimirte. Das erhaltene Oel, dessen spec. Gewicht 0,9204 war, kochte bei  $+98^{\circ}$ , und hinterließ beim Abdampfen ungefähr  $\frac{1}{6}$  seines Gewichts Naphthalin.

Das Naphthalin wird vom Oel durch Auflösen in Alkohol und langsames Erkalten, oder freiwillige Verdunstung gereinigt und in Krystallen angeschossen erhalten. Es kann auch durch Sublimation gereinigt werden, wobei das Brandöl zuerst abdunstet.

Es ist farblos, hat in einiger Entfernung einen angenehmen Geruch nach Flieder (Syringa vulgaris), und schmeckt brennend und aromatisch. Beim langsamen Abdampfen krystallisirt es aus seiner Auflösung in Alkohol, so wie bei sehr langsamer Sublimation in einem Glaskolben, dessen Boden längere Zeit gelinde erwärmt wird, oder in einem langhalsigen Glaskolben, worin man es mit Wasser kocht, in dünnen rhombischen Tafeln. Wenn es aus einer Auflösung in 10 Theile Alkohol anschießt, 1 so spielen die Krystallschuppen, wie das chlorsaure Kali, mit allen Regenbogenfarben. Als Pulver fühlt es sich weich an; es sinkt in Wasser unter, verdunstet langsam 1 in der Luft, die danach riechend wird; es schmilzt leicht beim Erhitzen, und fängt bei +82° zu erstarren an, wobei es krystallinisch wird; bei + 210° kommt es in's Kochen und sublimirt sich. In offener Luft entzündet es sich schwer und verbrennt mit rußsender, leuchtender Flamme und unter Absetzung von außerordentlich viel Ruß, der rund herum in Flocken niederfällt. Es reagirt weder auf freie Säure, noch auf Alkali, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem wenigstens in solcher Menge aufgenommen, daß dieses beim Erkalten milchicht wird, und die filtrirte Flüssigkeit schmeckt und riecht schwach nach Naphthalin. In Alkohol und Aether ist es leicht auflöslich. 1 Theil Naphthalin wird von vier Theilen warmen Alkohols aufgelöst, der beim Erkalten, gesteht, indem er eine Zusammenhäufung von

# Naphthalin.

Krystallen bildet. Auch in flüchtigen und fetteen Oeler ist es leicht auflöslich. Wenn man, nach Chamberlair. Naphthalin bis zur Sättigung in warmem Terpenthir auflöst, und diese Auflösung während des Erkaltens beobachtet, so sieht man Krystallnadeln sich bilden, welche. wenn sie durch die innere, bei aller Krystallisation enstehende Bewegung der Flüssigkeit sich nähern, sich beftig abzustoßen scheinen, bis sie sich zuletzt zu einen sechsstrahligen Stern vereinigen, dessen Zwischenräuze sich zu einer sechsseitigen Tafel ausfüllen; und aus dieser Krystallisation entstehen endlich lange prismatische Krystalle mit pyramidaler Zuspitzung.

Das Naphthalin vereinigt sich mit Säuren. Das Verhalten der Schwefelsäure zu demselben soll sogleich weiter unten besonders beschrieben werden. Salpetersize löst dasselbe auf und zersetzt es in der Wärme; bein Erkalten schießen, aus der Auflösung in der Säure, geibe, sternförmig gruppirte Krystalle an, die ziemlich leicht schmelzbar sind und beim Erkalten eine krystallinische Masse bilden. In offner Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit klarer Flamme und starkem Rauch. und hinterlassen viel Kohle. Von Salzsäure wird das Naphthalin im Kochen unbedeutend aufgelöst; sie farbt sich dadurch roth mit einem Stich in's Purpurfarbne. Von Oxalsäure und Essigsäure wird es leicht mit einer klaren rothen Farbe aufgelöst. Die in der Wärme gesättigte Auflösung in Essigsäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Seine elementare Zusammensetzung ist noch nicht untersucht. Dieser Körper soll, nach Kidd, auch erhalten werden, wenn Theer von der trocknen Destillation thierischer Körper destillirt wird, und aus der Aehnlichkeit, welche sein Geruch mit dem in die Zimmer von außen durch undichte Ofenröhren eindringenden Dunst hat, ist es ziemlich wahrscheinlich, daß er sich auch unter den Destillationsproducten vom Holz finden möchte. Vielleicht ist er analog oder identisch mit dem pag. 976. u. 1125. angeführten krystallisirten Körper, den de Saussure beim Hindurchleiten von Alkohol-, Aether- und Petroleum-Dämpfen durch glühende Röhren erhielt.

Naphthalin-Schwefelsäure. Dieselbe ist von Faraday entdeckt worden, und er erhielt sie auf folgende Art: 7 Th. Naphthalin wurden in einem Glaskolben mit 5,2 Th. Schwefelsäure vermischt und gelinde erwärmt, bis die ganze Masse flüssig geworden war, worauf sie gut umgeschüttelt wurde. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Boden eine geringe Menge einer sauren, braunen Flüssigkeit gesammelt, auf welcher eine rothe krystallinische Masse erstarrt war. Sie wurde abgenommen, von anhängender saurer Flüssigkeit gereinigt und mit noch 3 Th. Naphthalin umgeschmolzen, die davon vollständig aufgenommen wurden. Diese Masse wurde noch geschmolzen in ein schmales cylindrisches Gefäß gegossen, wo sie einige Zeit lang so warm gehalten wurde, dass sie nicht erstarrte, wobei sie sich in zwei Schichten trennte, die sich sehr gut unterscheiden ließen, so lange sie flüssig waren, was aber nach dem Gestehen und Krystallisiren weniger bestimmt der Fall war. Die oberste war eine Verbindung von Schwefelsäure mit größtentheils unverändertem Naphthalin, welches durch Wasser von der Säure getrennt werden konnte. Diese Schicht scheint die Schwefelsäure enthalten zu haben, welche durch Wasserbildung bei Entstehung der Naphthalinschwefelsäure ihr Vermögen, auf Naphthalin zu wirken, verloren hat; sie enthielt aber außerdem eine kleine Menge Naphthalinschwefelsäure. Die untere Schicht dagegen bestand hauptsächlich aus Naphthalinschwefelsäure, die eine kleine Menge von der oberen Masse aufgenommen hatte. Sie bildete eine rothe, krystallinische Masse, die beim Auflösen in Wasser ungefähr 1 Naphthalin fallen liefs, worauf sie filtrirt und mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wurde. Hierdurch wurde ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz, welches in der Flüssigkeit blieb, und, nebst schwefelsaurem Baryt, ein andres schwerlösliches Barytsalz erhalten, welches, nach dem Abhltriren des Auflöslichen und Auswaschen mit einmal aufgegossenem kochendheißen Wasser, durch fortgesetztes Waschen mit kochendem War ausgezogen werden konnte.

Die Säure in dem auflöslichen Salz wurde durch lesetzung mit der zur Ausfällung der Baryterde genu eforderlichen Menge Schwefelsäure und nachherige Adampfen im luftleeren Raum über Schwefelsäure erhahn

Sie bildet in diesem Zustand eine farblose, krysz nische, harte und spröde Masse, ohne Geruch, von s. rem, bitterem und hintennach etwas metallischen 6-Sie schmilzt bei +100 ° und erstarrt wiele schmack. zu einer krystallinischen Masse. In einem Destillator gefälse stärker erhitzt, röthet sie sich und giebt max Wasser und etwas freie Schwefelsäure, entwicket ba keine schweflichte Säure und verkohlt sich nicht firaday betrachtet sie in diesem Zustand als von im Wasser befreite Naphthalinschwefelsäure. Wird die Teperatur noch über diesen zum Austreiben des Warerforderlichen Punkt erhöht, so wird die Saure war braun, unter Entwicklung von ein wenig unverändetz. Naphthalin, schwärzt sich dann, entwickelt Schwefild. säuregas und Naphthalin und verkohlt sich, aber seht nachdem sie gelinde geglüht hat, zieht Wasser unzersior: Naphthalinschwefelsäure aus. In der Luft erhitzt, entir det sich die krystallisirte Säure und brennt mit rufsens: Flamme. Sie zerstiefst sehr schnell. In Wasser löst st sich ohne Farbe in allen Verhältnissen auf. Wird de Auflösung in der Wärme abgedampft, so wird sie be dickflüssig und braun und zuletzt fest. Wird die Aufsung einer Entladung der elektrischen Säule ausgesetzt. so entwickelt sich nur Wasserstoffgas und Sauerstoffgas aber am + Pol wird die Säure gelb, was von einer de selbst vorgegangenen Zersetzung des brennbaren Bestandtheils der Säure herzurühren scheint. Sie wird von Alkohol, Terpenthinöl und Baumöl aufgelöst.

Die Eigenschaft dieser Säure, ohne Zersetzung einer höheren Temperatur widerstehen zu können, scheint anzudeuten, daß sie nicht Unterschwefelsäure enthält, and hat sie Faraday als eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem organischen Stoff betrachtet. Nach seiner Analyse besteht sie aus einem Atom wasserhaltiger Schwefelsäure, verbunden mit einem Atom Schwefelsäure, die 4 Atome von einer Verbindung aufgenommen hat, welche aus 5 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Wasserstoff besteht. Die Zusammensetzung dieser Säure kann durch die Formel  $\ddot{S}$   $\dot{H}$  + ( $\ddot{S}$  + 4 C<sup>5</sup> H<sup>+</sup>) ausgedrückt werden; in 100 Theilen besteht sie dann aus:

Schwefelsäure	•	37,21
Kohlenstoff . Wasserstoff .	•	56,757 58 60
Wasserstoff .	•	1,85 5 50,00
Wasser	•	4,19

und ihr Atom wiegt 2693,47. Bei ihrer Verbindung mit Basen zu Salzen, tauscht sich das Wasser mit der Base aus, und das in der Verbindung befindliche Atom der wasserfreien Säure wiegt 2580,99; ihre Sättigungscapacität ist 3,88, oder  $\frac{1}{2}$  vom Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure.

Die Naphthalinschwefelsäure bildet eigenthümliche Salze, welche alle in Wasser, und wovon die meisten auch in Alkohol löslich sind. Sie haben einen bitteren, fast metallischen Geschmack. In der Luft lassen sie sich leicht entzünden und verbrennen mit Flamme. Bei der Destillation geben sie zuerst Krystallwasser, dann sublimirt sich etwas Naphthalin, es entwickelt Schweflichtsäureund Kohlensäuregas, und in der Retorte bleibt, je mach den verschiedenen Basen oder der ungleichen Hitze, ein schwefelsaures Salz oder ein Schwefelmetall mit Kohle gemengt. Diese Salze können aus der nicht gereinigten Säure bereitet werden, wenn man diese mit der Base sättigt, zur Trockne abdampft und das naphthalinschwefelsaure Salz mit Alkohol von dem schwefelsauren auszieht. Das Kalisalz schiefst in feinen, sich fettig anfühlenden, perlmutterglänzenden Nadeln an. Es ist in der Luft beständig, in Wasser nicht besonders leicht löslich, durch langes Kochen unveränderlich, und efflorescirt gern an den Rändern beim Abdampfen seiner Auflösung. Das Natronsalz ist dem vorigen ähnlich, scheint aber, vor

den übrigen Salzen und der Säure selbst, in hohem Grade den metallischen Geschmack zu haben. Das Ammoniaksalz schießt in feinen, in der Luft unveränderlichen Nadeln an, wird beim Abdampfen sauer, schmilzt beim Erhitzen, verkohlt und entzündet sich, und verbrennt mit Zurücklassung einer Kohle, die saures schwefelsaures Ammoniak enthält. Die Barvtsalze. a) Das in Wasser leichtlösliche Barytsalz schießt beim freiwilligen Abdampfen in feinen Nadeln an, bildet aber durch Abkühlung eine weiche, körnige Masse. Es verändert sich nicht in der Luft, beim Erhitzen aber entzündet es sich und verbrennt mit klarer und rauchiger Flamme. Bei der trocknen Destillation giebt es kein Wasser, und nachdem die Temperatur über +260° gestiegen ist, bis wohin es sich nicht verändert, sublimirt sich zuerst etwas Naphthalin und dann kommt eine theerartige Masse in Begleitung von Kohlensäure- und Schweflichtsäuregas, und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Baryt mit Schwefelbaryum und Kohle. Dieses Salz enthält demnach kein Krystallwasser. Es wird von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst, aber nicht von Aether. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es nicht von Chlor verändert, eben so wenig von Königswasser von mäßiger Concentration. b) Das in Wasser schwerlösliche Barytsalz wird viel leichter, als das vorhergehende, regelmäßig angeschossen erhalten, beim Abdampfen der Flüssigkeit, die bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure durch Auslaugen des gefällten schwefelsauren Baryts mit kochendhei-Gem Wasser erhalten wird. Es bildet kleine, farblose, prismatische Krystalle, die geringen oder gar keinen Geschmack haben. Dieses Salz unterscheidet sich von dem vorigen, außer seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, auch dadurch, daß es beim Erhitzen in der Luft nicht mit Flamme brennt, sondern Feuer fängt und wie Zunder weiter glimmt, weshalb es Faraday das glimmende Salz nannte, im Gegensatz vom ersteren, welches er das flammende nannte. Von kochendheißem Wasser wird es leichter aufgelöst, als von kaltern, und auch in Alkohol

ist es löslich. Bei der Destillation giebt es dieselben Producte, wie das vorhergehende. Faraday versuchte es nicht, die darin enthaltene Säure in isolirtem Zustand darzustellen, analysirte es aber hinsichtlich seiner Elemente, und fand die relativen Quantitäten derselben so ganz gleich den im vorigen, daß sich hieraus nichts hinsichtlich der ungleichen Eigenschaften dieser Salze schlieſsen läſst. Man könnte fragen, ob dieses Salz naphthalinunterschwefelsaurer Baryt ist, in welchem daher ein geringerer Wasserstoffgehalt in der brennbaren Substanz den Mangel der Flamme beim Verbrennen verursacht, Dieses Salz wird nur in sehr geringer Menge bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure erhalten. Nach Faraday soll man etwas mehr davon erhalten, wenn man 1 Th. Naphthalin in 2 Th. Schwefelsäure, dem Volum nach, bei der höchsten Temperatur, welche das Gemische, ohne schwarz zu werden, vertragen kann, auflöst und dieses Gemische dann mit Wasser und kohlensaurem Baryt zersetzt. Das Strontionsalz krystallisirt, ist in der Luft unveränderlich, und verbrennt mit Flamme, die aber nicht roth ist. Das Kalksalz krystallisirt sehr schwierig. Das Talkerdesalz erhält man unter günstigen Umständen regelmäßig angeschossen. Die Naphthalinschwefelsäure bildet übrigens krystallisirende Salze mit Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd. Sie löst Quecksilberoxydul auf, und diese Auflösung trocknet zu einer weißen Salzmasse ein, die sowohl von Wasser als Alkohol, unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes, zersetzt wird. Auch das Quecksilberoxyd löst sie auf, und giebt damit ein gelbes, zerfliessliches Salz. Sie löst ferner Silberoxyd auf; die gesättigte Auflösung ist braun, fast neutral, und giebt beim freiwilligen Verdunsten ein krystallisirtes, farbloses, glänzendes Salz, das sich in der Luft nicht verändert. Wird eine Auflösung von diesem Salz in Wasser bis zum Kochen erhitzt, so wird sie dunkel, es schlägt sich eine schwarze, unlösliche Masse nieder, und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch

Abdampfen ein gelbes, noch nicht untersuchtes Sube geschossen.

3. Gas. Bekanntlich wird das aus Steinkohlen : haltene Gas zur Erleuchtung der Straßen in mehre großen Städten Europa's angewendet. Hierzu eigen: nicht alle Steinkohlen gleich gut, manche geben mit andere weniger Gas. Im Allgemeinen geben sie, it cher sie an Kohlenstoff sind, um so weniger Gas I sogenannte Cannel-coal giebt am meisten. Man rede überhaupt in England 1000 engl. Cubikfuß von 1 Care Steinkohlen, aber diese Rechnung ist zu hoch angette gen, denn man bekommt selten mehr als 900 Chik. oder 41 C. Fuls vom Pfunde, und oft nicht so viel for Gas besteht aus: ölbildendem Gas, Kohlenwassesigs im Minimum, Kohlenoxydgas, reinem Wasserstoffga, iz Portion in diesem Gemenge verdunsteten, sehr ficher Brandöls, das sich beim gewöhnlichen Druck nicht der condensirt und zur leuchtenden Kraft des Gases beiest tend beiträgt; ferner kleinere Mengen von Schweidrog serstoff, Kohlensäuregas und Stickgas. Zu Anfang Operation enthält das Gas das meiste ölbildende Gu Brandöl, deren Menge dann beständig abnimmt, so in zuletzt Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas vorhenscha Henry fand, dals Gas, aus einer Gasfabrik in Londet wo es aus Wigan-Cannel bereitet wird, eine Stunde mi Anfang der Operation zwischen 0,620 und 0,650 me Gewicht hatte, von Chlor zu 12 bis 13 Procent condesirt wurde \*), indem sich ölbildendes Gas und Brand condensirten, und ein Gas von 0,527 bis 0,575 spec Ge

<sup>\*)</sup> Fyfe giebt an, daß er bei vorzüglich gutem Steinkohlear mit Chlor eine Condensation von 17 Proc. gefunden habe. Desen Versuch stellte er so an, daß eine graduirte, nicht zu er Glasröhre bis zu einem gewissen Zeichen über Wasser mit Chugas gefüllt, und darauf ein zuvor abgemessenes, gleich groher Volum Gas zum Chlorgas gelassen wurde, während er das Gia, worin die Vermischung der Gase geschiebt, zur Abhalung de Lichts mit einem pappenen Futteral umgab. Nach 15 Minute beobachtet man die Volumveränderung; die Hälfte vom T<sup>H</sup>schwundenen Gas ist ölbildendes Gas und Brandöl.

wicht uncondensirt zurückblieb. Vor dem Zusatz von Chlor brauchte das Gasgemenge von 1,94 bis 2,17 seines Volumens Sauerstoffgas, und erzeugte von 1,06 bis 1,28 Kohlensäuregas, aber nach der Einwirkung des Chlors wurden 1,50 bis 1,78 Sauerstoffgas verzehrt und 0,80 bis 0,92 Kohlensäuregas gebildet. Als die Probe gemacht wurde, nachdem die Operation schon 5 Stunden lang gedauert hatte, war das spec. Gewicht des Gases 0,5; Chlor . condensirte 7 Procent davon, zur vollständigen Verbrennung brauchte es 1,66 seines Volums Sauerstoffgas und gab 0,93 Kohlensäuregas. Die Probe, welche 10 Stunden nach Anfang der Operation genommen wurde, hatte 0,345 spec. Gewicht, erlitt durch Chlor keine Volumverminderung, brauchte zur vollständigen Verbrennung 0,78 Sauerstoffgas, und gab 0,30 Kohlensäuregas. Diese Probe brannte mit blauer, nicht leuchtender Flamme, und enthielt ungefähr 0,60 ihres Volums reines Wasserstoffgas: das Uebrige ist Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum und Stickgas. - Bei der Anwendung des Gases zum Brennen muß es zuvor vom Schwefelwasserstoff. kohlensauren Ammoniak und brenzlichen Oel oder Theer befreit werden, und zu diesem Endzweck wird es durch lange Röhren in verschiedenen Reservoiren zur Absetzung dieser Stoffe geleitet, und zuletzt, vermittelst einer eigenen Rühranstalt, mit Kalkmilch geschüttelt, oder durch trocknes Kalkhydrat geleitet, welches mit Heu oder Moos gemengt ist, um das Zusammenbacken des Kalkes und dadurch bewirktes Verstopfen zu verhindern.

Destillationsproducte von fetten Oelen. Ich habe schon das Allgemeine über die Destillation der fetten Oele pag. 389. angeführt, und will hier nur noch einige angewandte Destillationsproducte beschreiben.

1. Ziegelsteinöl (Oleum lateritium, Ol. philosophorum) wird ein brenzliches Oel genannt, welches aus Baumöl bereitet wird, dadurch, daß man glühende Ziegelsteinstücke in das Oel taucht und sich ihre Poren damit vollsaugen läßt, worauf man die Steinstücke in eine eiserne Retorte bringt und destillirt. Dieses Verfahren hat zum Endzweck, das Ueberkochen zu umgehen, welches fast unmöglich zu vermeiden ist, wenn man das Oel für sich bei raschem Feuer destillirt. Das erhaltene Oel ist dunkelbraun, etwas dickflüssig und von unangenehmem Geruch. Durch Destillation mit Wasser bekommt man es dünnflüssig und fast farblos. Das unrectificirte wird in der Thierheilkunde gebraucht. Das rectificirte soll, nach Buchner, giftig sein.

2. Wachsöl (Oleum cerae). Man erhält es, wenn gelbes, geschmolzenes Wachs mit einem gleichen Gewicht feingeriebenen, ungelöschten Kalkes vermischt, und diese Masse zu Kugeln geformt wird, die man aus einer eisernen Retorte destillirt. Bei dieser Destillation erhält man. neben einem säuerlichen Wasser, zuerst ein gelbes, dünnflüssiges Oel, und bierauf, an der Stelle des Brandharzes, ein butterähnliches Oel, die man für sich mehrere Male zusammen umdestillirt, bis sich das übergegangene Oel flüssig erhält. Es gehört zu den am wenigsten veränderlichen, ist in Weingeist sehr schwerlöslich, etwas leichter löslich in wasserfreiem Alkohol, welcher daraus Margarinsäure in weißen, nachher krystallinisch werdenden Flocken abscheidet. Wird das Brandöl in warmem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst und dieser langsam erkalten gelassen, so schiefst daraus Margarinsäure in weiſsen, blättrigen, glänzenden Schuppen an, die sich, wie Wallrath, fett anfühlen und ganz geruchlos sind, wenn sie gehörig ausgewaschen wurden. Sie schmilzt bei + 58°.

3. Gas von fetten Oelen. Man wendet bekanntlich die wohlfeilen und schlechteren fetten Oele zur Gasbereitung an. Dieß geschieht durch eine Art von zerstörender Destillation, wodurch das Oel fast augenblicklich in Gas und zurückbleibende Kohle verwandelt wird. Der Apparat hierzu besteht aus einem eisernen Cylinder, in welchen man das Oel, nachdem er bis zu  $\frac{1}{3}$  mit zerschlagenen Ziegelsteinen gefüllt und bis zum Glühen erhitzt worden ist, in sehr feinem Strahl einfließen läßt, wo es sich dann in Berührung mit den glühenden Steinen zersetzt; das entwickelte Gas wird durch Gefäße, worin sich Nasser und brenzliches Oel condensiren, zu dem Gasreervoir geleitet. Der eiserne Cylinder erfüllt sich bald nit aus dem Oele abgesetzter Kohle, die mit den Steinen herausgenommen werden muß; es werden andere für eine erneuerte Operation eingebracht, zu welcher das condensirte brenzliche Oel mit dem neuen fetten Oel vortheilbaft verbraucht werden kann. Statt des fetten Oels wendet man in Schweden ohne Ausnahme Pechöl und dünnern Theer an. - Bei dieser Art von Gasbereitung ist die Temperatur von besonders wichtigem Einfluß. Glüht der Eisencylinder, in welchen das Oel fällt, nur rothbraun, so erhält man weniger Gas und sehr viel brenzliches Oel, ist er dagegen weißglühend, so erhält man zwar sehr viel Gas, welches aber mit blauer, nicht leuchtender Flamme brennt. Es ist daher nothwendig, den Cylinder gerade rothglühend zu halten, wobei die Zersetzung am besten von statten geht, und man die größste Ausbeute erhält. Nach den in England gemachten Erfahrungen erhält man von einer engl. Gallone fettem Oel von 97 bis 100 engl. Cubikfuß Gas, oder nach einer runden Zahl, von 1 Gallone 100 Cubikfuß, welches das 750 fache Volum vom angewandten Oel ist. Nach den über die Zusammensetzung dieses Gasgemenges angestellten Versuchen, enthält es ungefähr 30, selten 40 Procent seines Volums ölbildendes Gas, und zuweilen nicht mehr als 18 bis 25 Procent. Gas von Theer und Pechöl Allein außerdem enthält das Oelenthält 25 Procent. gas noch eine bedeutendere Menge von einem flüchtigeren Brandöl, als das Kohlengas, welches Oel mit dem ölbildenden Gas von Chlor condensirt wird, und welches zum Leuchtungs-Vermögen des Gases beim Verbrennen beiträgt. Henry fand, daß ein recht gutes, in London aus Oel bereitetes Gas 0,906 spec. Gewicht hatte, durch Condensirung mit Chlor 0,38 verlor, 2,60 Sauerstoffgas zum vollständigen Verbrennen brauchte und 1,58 Kohlensäuregas gab. Das nach der Condensirung mit Chlor übrig bleibende Gas hatte 0,606 specifisches Gew., brauchte 1,52 Sauerstoffgas, und gab 0,91 Kohlensäuregas.

Ein in Manchester bereitetes, schlechteres Gas hate( spec. Gewicht, wurde von Chlor um 0,225 vemin: brauchte 2,20 Sauerstoffgas, und gab 1,3 Kohlensime. nach der Condensation mit Chlor übrig bleibende hatte 0,616 spec. Gewicht, brauchte 1,45 Sauersa. und gab 0,85 Kohlensäuregas. Man hat viele Vers. gemacht, den Werth des Oelgases als Erleuchungert mit dem des Steinkohlengases zu vergleichen, mit Angaben hierüber sind erstaunlich ungleich; die Una davon liegt indessen zum Theil in der Verschiedenbeit Gasproben, und theils in der Ungleichheit der Vertes nungsweise. Das rechte Maas ist die Condensation, wei Chlorgas damit in einem vor'm Zutritt des Lichts get ten Gefälse bewirkt, wo sich immer der relative Wedde Gases, als Erleuchtungsmittels, wie die Größe dies densation verhält. Im Allgemeinen giebt Oelgas 213 mal mehr Licht, als ein gleiches Volum Steinkohlenge

Durch eine sehr gute Untersuchung von Christin und Turner ist ausgemittelt worden, daß die for und Area der Flamme einen so wesentlichen Einflußt ihr Leuchtvermögen hat, daß, bei gleichem Verbruck Gas, die Quantität des Lichts zwischen 1 und 6 vanis kann. Diels läßt sich durch einen einfachen Versude weisen. An einer Argandschen Lampe stellt man a Glas so, dass die Flamme die größtmögliche Intend bekommt. Sie nimmt hierbei an Größe ab und genit an Glanz. Vermindert man nun mit dem Finger um der Central-Oeffnung den Lustzug, so erhöht sich u Flamme und brennt weniger lebhaft. Stellt man sid r gleich mit dem Rücken nach der Lampe gekehrt, so sit man das Zimmer stärker erleuchtet. Die Erleucht wird, nach ihren Versuchen, am stärksten, wenn m de Gas gerade so viel Luft kommt, als zu seiner Verbranung erforderlich ist, und daher nimmt die Flame. wenn Gas in einer Argandschen Vorrichtung verbrenzt an Länge und Leuchtvermögen in dem Grade 21, als de Luftzug vermindert wird, bis endlich der oberste Thei der Flamme braun zu brennen und zusammenzugehen it-Fangs,

## Flücht. Brandöle, d. Compr. d. Gase condens. 1195

Fängt, wo dann die Lichtmenge abnimmt. Es wird nichts an Licht gewonnen, sondern im Gegentheil viel verloren, wonn der Luftzutritt über diese Grenze hinaus vermehrt wird, ungeachtet das Verbrennen dann mit größerer Lebhaftigkeit vor sich geht. Die größte Leuchtkraft trifft ein, wenn der Luftzutritt gerade so beschaffen ist, daß er die Flamme in der Spitze öffnet. Ihre Versuche zeigten überdiels, dals wenn, bei gleichem Luftzutritt, die Höhe der Flamme durch einen größern Zufluß von Gas vermehrt wird, das Leuchtvermögen in einem weit gröfsern Verhältniß als der Verbrauch von Gas zunimmt.

4. Flüchtige Brandöle, durch Compression der Gase condensirt. Nachdem man nicht ohne Er-Folg den Versuch gemacht hatte, die brennbaren Gase in tragbaren Gefäßen zusammenzudrücken, aus denen sie zum Verbrennen ausströmen gelassen werden, fand man. : daß sich eine nicht unbedeutende Menge des gasförmigen Fluidums condensiren liefs. Ueber diesen Umstand ist von Faraday eine Untersuchung angestellt worden, deren Resultate ich hier mittheilen will.

1

ŧ

ţ.

Das Gas wird in einem großen Reservoir bis zu einer Dichtigkeit von 30 Atmosphären comprimirt, woraus es dann in die tragbaren, zu Gaslampen dienenden Reservoire gelassen wird. Von 1000 engl. Cub. Fuß Gas erhält man ungefähr 231 engl. Cub. Zoll von dieser condensirten Flüssigkeit. Sie ist bisweilen farblos, bisweilen unklar, gelb oder braun beim Durchsehen, und grün im zurückfallenden Lichte; sie hat den Geruch des Gases. verflüchtigt sich schnell und geräth durch wenige Grade erhöhte Temperatur leicht in's Kochen. Beim Ausgießen braust sie wie Champagner und giebt einen vorher condensirten, sehr flüchtigen Bestandtheil ab; sie kann aber in einer mit einem Korke verschlossenen Flasche, von selbst dünnem Glase, aufbewahrt werden, ohne Gefahr des Zersprengens der Flasche. Ihr spec. Gewicht ist 0,821. Bei - 18° wird sie noch nicht fest. Sie ist nicht im Wasser auflöslich, leicht auflöslich aber in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Sie reagirt nicht auf Pflan-III. 76

zenfarben, verbindet sich nicht mit Alkalien, und wird nicht davon verändert, eben so auch nicht von Salzsäure. Mit Salpetersäure giebt sie Blausäure, und mit Schwefelsäure verbindet sie sich begierig, ohne alle Entwickelung von Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge schweflichter Säure. von mehreren flüchtigen Oelen, die sich in ihren äußeren Eigenschaften, in der Brennbarkeit und in der leuchtenden, rußsenden Flamme, womit sie verbrennen, einander ähnlich sind; sie können aber von einander getrennt werden, wiewohl nur unvollkommen, durch die ungleichen Temperaturen, wobei sie sich verflüchtigen. Wird die Flüssigkeit in dem Augenblicke, wo sie, bei einer Pression von 30 bis 20 Atmosphären im Reservoir, ausfließt. in einem Destillationsapparat mit Vorlage aufgesammelt, bis zu -18° abgekühlt, und dann bei der Wärme der Hand destillirt, so geht ein Theil der aufgesammelten Flüssigkeit bei dieser Temperatur über und condensirt sich in der abgekühlten Vorlage. Hat man den Apparat durch eine Gasleitungsröhre mit der Quecksilberwanne in Verbindung gesetzt, so bekommt man eine sehr unbedeutende Portion davon in Gasform. Erwärmt man diese Flüssigkeit in einem Wasserbade, so fängt sie bei +15°,5 an zu kochen, und während des Kochens steigt der Kochpunkt beständig, so dals er, ehe noch  $\frac{1}{70}$  von der Flüssigkeit überdestillirt ist, bis zu + 38° gestiegen ist. Er steigt dann noch höher und kommt bis zu + 120°, ehe noch alles überdestillirt ist. Bei diesen Versuchen blieb der Kochpunkt am längsten zwischen +80° und 87° unverändert, so dals diels einige Hoffnung gab, dals sich in den Destillationsproducten zwischen diesen Kochpunkten eine bestimmte Verbindung besonders erhalten ließe. und durch beharrliche Bemühungen gelang es Faraday, von den übrigen drei besondere Verbindungen abzuscheiden. nämlich:

1. Kohlenwasserstoff (Faraday nennt ihn Bicarburet von Hydrogen). Diese Substanz wurde erhalten, als das Destillationsproduct, bei ungefähr + 85° Kochpunkt, für sich aufgesammelt und bis zu - 18° ab-

### durch Compression des Oelgases condensirt. 1197

gekühlt wurde; hierbei bildeten sich darin Krystalle (das Destillat bei +80° erstarrte zur Hälfte, das bei +88° wurde durchaus fest); mittelst einer abgekühlten, zugeschmolzenen Glasröhre wurde das Erstarrte zusammengedrückt und die Flüssigkeit abgegossen. Es wurde nun wieder geschmolzen, wieder abgekühlt, und nun zwischen erkältetem Fließspapier ausgepreßt, zuerst in dem Glasgefäße; und dann in einer ebenfalls erkälteten Brama'schen Presse, um auf dieselbe Art, wie man bei den Oelen Stearin von Elein trennt, den erstarrten Theil von dem noch flüssigen zu trennen. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist über 0° flüssig. Er riecht wie das Gas, woraus er condensirt wurde, aber zugleich etwas nach bittern Mandeln. Sein spec. Gewicht bei +15° ist gegen 0,85. Bei 0° wird er fest, schmilzt aber nicht eher als bei +5°,5. Im Gestehungs-Momente zieht er sich von 9 zu 8 Volum zusammen; sein spec. Gewicht in fester Form ist also 0,956. In fester Form ist er durchsichtig oder weiß, hart, ungefähr wie Zucker, spröde und pulvrig. An der Luft verfliegt er ohne Rückstand. In Glas kocht er bei 4 85°,5. Das spec. Gewicht seines Gases, auf +15°6 reducirt, ist 2,752. Er ist Nichtleiter der Elektricität. In Wasser ist er wenig auflöslich, leicht und in Menge aber in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser gefällt. Er brennt mit einer klaren Flamme und vielem Rauch, und verdampft in Sauerstoffgas in hinlänglicher Menge, um es explodirend zu machen. Durch eine gluhende Röhre geleitet, setzt er Kohle ab, und verwandelt sich in Kohlenwasserstoffgas. Im Sonnenlichte absorbirt er Chlor, wobei sich salzsaures Gas und eine feste und eine flüssige Verbindung mit Chlor bildet, welche Faraday noch nicht untersucht hat. Jod löst sich darin in geringer Menge mit rother Farbe auf, ohne ihn aber zu verändern. Kalium wirkt nicht darauf bei +85°,5; eben so wenig kaustische oder kohlensaure Alkalien. Salpetersäure greift denselben an und färbt sich roth. Der von der Flüssigkeit unaufgelöste Theil wird beim Erstarren

schön roth, aber beim Schmelzen farblos, und verm sich nicht beim Waschen. Die Einwirkung der Sch felsäure darauf ist sehr merkwürdig. Die Säure ver det sich damit, ohne sich zu zersetzen, es entsteht we Wärme, die Säure wird hellgelb, und die eigenin Verbindung schwimmt klar und farblos oben en . wird nicht von Wasser oder neuen Portionen Schwa säure verändert; bei +1° gesteht sie zu einer waie dendritisch krystallinischen Masse, wird von Alkohol 2gelöst, von Wasser daraus gefällt, und bei Zustur: mehr Wasser wieder aufgelöst. Sie schwimmt auf Was: Bei der Analyse fand Faraday diesen Kohlenvar stoff aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 11,44 Genar theilen Kohlenstoff zusammengesetzt, welches, so z als man nur erwarten kann, ein Atom von einem 🐖 Elemente, oder CH ist. Indessen besteht er doch ut aus diesen Elementen in einem so einfachen Verhäus Ein Volum seines Gases bedarf 7,5 Volum Saverschie um vollständig zu verbrennen, wobei 6 Volume Samstoffgas Kohlensäure und 1,5 Volum Wasser bilden. Die ses Gas, mit einem gleichen Volum Wasserstoffges ve glichen, enthält 3 Volume Wasserstoffgas und 3 Volume Kohlengas, vereinigt zu einem Volum. (woraus man i schließen könnte, daß das zusammengesetzte Atom C'H' bestände). Wird hiernach sein spec. Gewicht be rechnet, so wird es 2,735 (Faraday berechnet es 1 2,6832, oder gerade 39 mal größer, als das des Wasse stoffs, unter Voraussetzung, dals das Atom des Kohkr stoffs gerade 6 mal so viel, wie das des Wasserstoffs wiege

2. Zwei Drittel Kohlen wasserstoff. Die Flüsigkeit, welche bei Festwerdung der vorigen Verbindung durch Kälte erhalten wurde, konnte nicht in feste Gestalt gebracht werden. Ihr Kochpunkt war constant be +85°,5. Ihr spec. Gewicht bei +15°,6 ist 0,86. Die spec. Gewicht ihres Gases war 2,9756 bis 3,027 (asd Faraday 43,25 bis 44 mal das des Wasserstoffs). Schwefelsäure greift dieselbe heftiger an, die Säure wird darkel und dick, unter Wärme-Entwickelung, während sich

# durch Compression des Oclgases condensirt. 1199

≥ine gelbe, durchsichtige Flüssigkeit abscheidet. Bei der Analyse gab sie ein Gewichtstheil Wasserstoff, verbunthen mit 8,764 Th. Kohlenstoff. Diefs nähert sich 2 C - ↓ 3 H, was die richtige Zusammensetzung sein möchte, weil man diese Flüssigkeit, so wie sie erhalten wird, als eine bei - 18° gesättigte Auflösung der vorhergehenden, an Kohlenstoff reicheren Verbindung betrachten muß; aber diefs ist auch die Zusammensetzung des Weinöls.

3. Halb Kohlenwasserstoff. Die bei der Wärme der Hand überdestillirende und bei - 18° condensirte Flüssigkeit ist so flüchtig, daß sie unter dem Gefrierpunkt kocht, und bei dieser, so wie bei allen Temperaturen darüber, ist sie gasförmig. Ihr Gas ist zwischen 27 und 28 mal schwerer als Wasserstoffgas, d. h. zwischen 1,858 und 1,926 spec, Gewicht, Dadurch, daß ein bekanntes Gewicht davon in eine graduirte und hermetisch verschlossene Glasröhre gebracht, und dann in der Luft von 12° Temperatur gelassen und mit dem Raume verglichen wurde, den ein gleiches Gewicht Wassers einnahm, wurde ausgemittelt, daß bei dieser Temperatur ihr spec. Gewicht 0,627 sein mußste, und daß sie also. der leichteste aller bekannten, nicht gasförmigen Körper ist. Ihr Gas wird in geringer Menge von Wasser absorbirt. Alkohol saugt diesen Körper in großer Menge auf, Wasser scheidet ihn daraus ab; da er aber sogleich in's Kochen geräth, so entweicht er mit Aufbrausen. Die Alkoholauflösung hat einen eigenen Geschmack und wirkt nicht auf das Lackmuspapier, Baumöl löst 6 mal sein Volum von diesem Gase auf. Alkali und Salzsäure haben keine Wirkung darauf. Schwefelsäure absorbirt 100 mal ihr Volum davon, erhitzt sich stark, wird dunkel, bildet aber keine schweflichte Säure, trübt sich beim Verdünnen, giebt aber kein Gas. Es wird eine permanente Verbindung der Säure mit Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet, welche mit Basen Verbindungen eingeht und die zuvor erwähnten Modificationen von Salzen bildet.

Ein Volum von diesem Gase erforderte 6 Volume Sauerstoffgas, um vollständig zu verbrennen, und gab 4

Volume Kohlensäuregas, wobei 2 Volume Sauerstoffgas zur Bildung von Wasser verwendet wurden \*). Daraus folgt, daß sich 2 Volume Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff zu einem Volum condensirt haben, dessen spec. Gewicht dann 1,9608 wird. Hierbei findet der äußerst merkwürdige Umstand statt, daß dieser Körper aus CH2, also gerade so wie das ölbildende Gas zusammengesetzt ist; daß er aber auf ein gleiches Volum die doppelte Anzahl von einfachen Atomen enthält, und folglich ein noch einmal so großes specifisches Gewicht hat, in Folge dessen sein Atom aus C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> zu bestehen scheint. Da diese Gleichheit in der Zusammensetzung vorauszusetzen scheint, Chlor werde darauf dieselbe Wirkung, wie auf ölbildendes Gas äußern, so machte Faraday den Versuch, beide Gase mit einander zu vermischen, wobei sie sich unter Wärme-Entwickelung zu gleichem Volum mit einander verbanden, und eine farblose, klare, ätherartige Flüssigkeit von süßlichem, hintennach bitter aromatischem, anhaltendem Geschmack hervorbrachten. In Wasser sank sie unter. Sie konnte also nicht mit dem Chloräther identisch sein, weil sie auf jedes Atom Chlor doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als jener. In dem Sonnenlichte einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, bildete sich langsam Salzsäuregas und eine zähe, dreifache Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff, aber kein Chlorkohlenstoff.

Durch einen sehr ingeniösen Versuch bestimmte er, daß von den Körpern, welche neben dem ölbildenden Gase bei der zerstörenden Destillation von fettem Ocle erhalten werden, der flüchtigste bei +15°,6 keine größere Tension als von 4 Atmosphären hat, und daß es zwischen

<sup>\*)</sup> Das von Faraday angegebene Resultat ist:

Gas	1,I
Sauerstoffgas	6,3
gaben:	

#### Kohlensäuregas 4,3.

Die Volum-Verminderung bei der Verbrennung durch den elektrischen Funken 3:1.

## durch Compression des Oelgases condensirt. 1201

diesem und dem ölbildenden Gase, welches sich nicht condensiren läßt, kein Zwischenglied giebt.

Um wenigstens vergleichungsweise eine Vorstellung von der Zusammensetzung der flüchtigen Oele zu bekommen, die bei der Destillation der condensirten Flüssigkeit in den Oelgas-Reservoiren, bei verschiedenen Temperaturen, überdestillirten, stellte Faraday Verbrennungs-Versuche auf die Weise an, daß er sie in Dampfgestalt über glühendes Kupferoxyd leitete, und die erhaltenen Quantitäten von Kohlensäuregas und Wasser verglich. Da diese Oele nicht als besondere Verbindungen betrachtet werden konnten, sondern ein jedes ein Gemenge von wenigstens zwei, vielleicht noch mehreren sein mußte, so können diese Resultate in keinem Verhältniß zu den bestimmten Proportionen stehen, aber sie zeigen wenigstens die Grenzen, zwischen welchen die Verbindungen standen. Folgende Aufstellung giebt das Verhältnißs an:

Kochpunkt.	Gewicht des Wasserstoffs.	Gewicht des Kohlenstoffs.
+60°	1	7,58
65,5	1	8,38
71,0	1	7,90
80,0	1	8,25
87,8	1	8,76
93,3	1	9,17
98,9	1	8,91
104,4	1	8,46

Die Anwendbarkeit dieser flüchtigen Oele kann von Bedentung werden. Es ist klar, daß hauptsächlich sie zur leuchtenden Kraft des nicht comprimirten Gases beitragen, und daß ihre Absetzung aus dem comprimirten ein Verlust ist. Luft, worin man ein Licht bis zur Verzehrung des Sauerstoffs brennen ließ, und in welcher man dann eine Portion des weniger flüchtigen Oeles verdampfen ließ, brennt dann klar und leuchtend, wenn man sie aus einer weiten Oeffnung ausströmen läfst und da entzündet. Kohlenwasserstoffgas (CH<sup>+</sup>), welches mit blauer, nicht leuchtender Flamme brennt, giebt sogleich eine lenchtende Flamme, wenn es mit diesem Oele in Berührung kommt. Es ist also bei der Untersuchung dieser Gase von Wichtigkeit, bestimmen zu können, wie viel condensirbares Gas sie enthalten, Diels geschieht am leichtesten mit Schwefelsäure. Sie absorbirt wohl auch ölbildendes Gas, von dem sie, nach Faraday, bis 7 mal ihr Volum aufnehmen kann, aber diels geht langsam, und wenn das Gas mit anderen gemengt ist, so ist die Absorption von einigen Stunden unmerklich; aber in so viel Zeit nimmt die Säure das condensirbare Gas vollständig auf. Faraday wendete ungefähr 6 Procent vom Volum des Gases concentrirte Schwefelsäure über Quecksilber an, und fand so in gewöhnlichem Oelgas gegen 22,5 Proc., in comprimirtem Gas, welches einen Theil seines Oels verloren hat, ungefähr 18 Procent, und in Steinkohlengas 3,25 Procent. Man kann auch Baumöl anwenden, das man zuvor mit ölbildendem Gas schüttelt, und dann in das Gasgemenge bringt. Es condensirt 6 mal sein Volum vom Gase der flüchtigsten Verbindung, und mehr von dem der anderen. - Diese flüchtigen Oele sind außerdem ein vortreffliches Auflösungs-Mittel für Kautschuck, und übertreffen darin alle andere.

Diese Untersuchung bietet die interessante Thatsache dar, daß zwei, ihren Eigenschaften nach verschiedene Körper vollkommen gleiche Zusammensetzung, hinsichtlich der Elemente und ihrer gegenseitigen Proportionen, haben können, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß das zusammengesetzte Atom des einen mehr Atome von jedem Elemente, als das des anderen enthält. Wir haben gesehen, dals zwei Gase gleich zusammengesetzt sind, dals aber das eine in einem gegebenen Volum doppelt so viele einfache Atome enthält, als das andere, und daraus folgte eine hestimmte Ungleichheit in physischen und chemischen Characteren, Faraday führt zu Gunsten eines solchen Umstandes Wöhler's und Gay-Lussac's und Liebig's Cyansäuren an. Die sichere Kenntniß dieses Punktes ist für die Lehre von der Zusammensetzung der vegetabilischen und animalischen Körper von so großer Wich-

# durch Compression des Oelgases condensirt, 1203

tigkeit, und hat einen so großen Einfluß auf die organische Chemie, daß man ihn nicht eher als ausgemacht annehmen darf, als bis seine Wirklichkeit der strengsten Prüfung unterworfen worden ist. Es ist nicht meine Meinung, die Möglichkeit oder Wirklichkeit desselben zu bestreiten, aber ich glaube, daß die von Faraday erhaltenen Resultate erst bei noch mehr Verbindungen gefunden werden müssen, um darüber sicher zu sein. Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich zu einer so großen Menge ölartiger Körper, in ungleichen Verhältnissen; mehrere Arten von Naphtha und Petroleum, Terpenthinöl, Citronenöl, Bergamottöl, der feste krystallisirte Theil im Rosenöl, bestehen alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff, und das letzgenannte Oel hat auch fast dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das ölbildende Gas und das eben beschriebene flüchtigere Oel. Gewiß giebt es swischen Kohlenstoff und Wasserstoff Verbindungs-Proportionen, welche sich vorzugsweise bilden, aber diese sind nicht bekannt, und ein Gemenge von zweien, fast gleich flüchtigen, kann leicht für eine solche auf bestimmtem Verbindungspunkt genommen werden. Wenn sich eine größere Anzahl von Atomen eines jeden Elementes zu ähnlichen, ölartigen Zusammensetzungen verbinden können, z. B., wenn sich 10 Atome Kohlenstoff mit 19, 20 und 21 Atomen Wasserstoff verbinden können, so haben wir da drei Verbindungen, welche, wenn sie alle flüchtig und ihre Gase wägbar sind, möglicher Weise von dem ursprünglichen Volum der Elemente nach einem ungleichen Verhältnisse condensirt sein können; das Gas der einen kann I, 2, 3 mal so schwer sein, als das des anderen, und sie werden, da der procentische Unterschied in ihrem Wasserstoffgehalt so geringe ist, uns bei der Analyse in gleichen Proportionen zusammengesetzt scheinen; aber in einer ungleichen Anzahl von einfachen Atomen in jedem zusammengesetzten Atome. -- Man könnte dabei die Frage thun, ob ein, aus so vielen einfachen Atomen zusammengesetzter Körper wirklich gasförmig werden könne: denn entweder wird sein Gas äußerst schwer

# 1204 Destillationsproducte vom Bernstein.

werden, oder es stolsen sich die zusammengesetzten A: in sehr großen Abständen von einander ab, und wertdadurch um so dünner. Das Atom der Essigsäure hält 13, das der Bernsteinsäure 16, und das der Ben säure 30 einfache Atome, woraus man sieht, daß : Menge von einfachen Atomen in den von mir verthungsweise angeführten Verbindungen, diese nicht a Zahl übersteigt, und daß folglich ihre Flüchtigkeit k-Beweis gegen eine solche größere Anzahl von einfach-Atomen in den Atomen dieser flüchtigen Oele sein k-Aber diels mag sich verhalten, wie es will, so verdenen die Faradayschen Resultate immer große Aufmet samkeit.

Destillationsproducte vom Bernstein. diesen werden in der Heilkunde die Säure und das angewendet, weshalb auch diese Operation sehr hänfg den Laboratorien der Pharmaceuten vorgenommen wir Sie ist von Drapiez einer nähern Prüfung unterwork worden; er nahm dazu Bernstein von Trahenières.

Der Bernstein wird in einer Retorte von Glas. Pr zellan oder Eisen langsam erhitzt; es entwickelt sich =erst ein saures Wasser, dann condensirt sich zugleich Bersteinsäure im Halse der Retorte, und es fliesst ein farbises Oel in die Vorlage; zuletzt kommt ein braunes schwe-Hüssiges Oel, und gegen das Ende der Operation setzt sie ein gelber Anflug in den hintern Theil des Retortenhalse Während dessen entwickelt sich beständig Gas, welchs jedoch, nach Drapiez, nicht mehr als 0,014 vom Gewich des Bernsteins beträgt, und nach ihm reines, ölbildendes Gas sein soll, was jedoch nicht richtig sein kann, da s viel darin verdampftes Brandöl enthält. Die saure Flüssigkeit enthält, außer Bernsteinsäure, auch Essigsäure, deren Menge Drapiez zu 0,015 vom Bernstein angiebt. Die Bernsteinsäure, welche, nach dem, was ich früher anführte, Educt und nicht Product von der Destillation ist. beträgt ungefähr 0,0465 \*).

 <sup>)</sup> Nach einer Angabe von Barth erhält man noch einmal so viel Bernsteinsäure, wenn man den Bernstein vor der Destillation mit

### Destillationsproducte vom Bernstein. 1205

Brandöl. Das brenzliche Oel ist braungelb, schwerflüssig, und die zuletzt übergegangenen Theile zähe und nicht mehr flüssig. Es hat einen ganz eigenthümlichen, charakteristischen Geruch. Mit Wasser destillirt, giebt es schwierig ein farbloses Oel, welches in Weingeist schwerlöslich ist, aber von wasserfreiem Alkohol aufgelöst und von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht verändert wird. Nach der Vorschrift der schwed. Pharmacopoë wird das Brandöl dadurch gereinigt, daß man die brenzliche Masse mit Holzkohle mengt und bei einer sehr gelinden Hitze so lange destillirt, als noch das Oel farblos übergeht. Dieses Brandöl wird dann Oleum Succini rectificatum genannt. Wird 1 Th. gereinigtes Bernstein-Brandöl in 24 Th. Alkohol von 0,83 aufgelöst und mit 96 Th. flüssigem kaustischen Ammoniak von 0,916 vermischt, so wird das Brandöl aus dem Alkohol durch das Wasser des Ammoniaks gefällt, vom Ammoniak aber in einer emulsionartigen Auflösung in der Flüssigkeit erhalten, und modificirt so auf eigenthümliche Weise den Geruch des Ammoniaks. Diese emulsive Flüssigkeit ist das bekannte Eau de Luce, welches als belebendes Riechmittel bei Ohnmachten gebraucht wird.

Drapiez behandelte das brenzliche Oel mit Alkohol, der ein Gemische von Brandöl und Brandharz auszog, das er ausfällte und analysirte; er fand es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 75,53, Wasserstoff 14,04 und Sauerstoff 10,63. Den in Alkohol unlöslichen Theil, der ein gelbbraunes, weiches, noch ölhaltiges Brandharz war, fand er zusammengesetzt aus Kohlenstoff 81,08, Wasserstoff 12,87 und Sauerstoff 6,05. Aus diesem Brandharz zog Aether einen löslichen Theil aus, der nach Verdunstung des Aethers zurückblieb, und das pag. 1105. erwähnte Brandharz vom Bernsteinbitumen ausgemacht zu haben scheint.

Schwefelsäure röstet. Auf 2 Pfund grob gestolsenen Bernstein gielst man 10 Drachmen mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure und röstet ihn nun auf einem flachen steinernen Gefäls, bis er kaffebraun wird, worauf man ihn in die Retorte bringt und destillirt.

## 1206 Destillationsproducte vom Bernstein.

Dieses Hars bestand aus Kohlenstoff 78,8, Wasser 12,82 und Sauerstoff 8,58. Was vom Aether nicht zlöst wurde, war eine gelbe, krystallinische, glärzen undurchsichtige Masse, ohne Geschmack und Geruch. bestand aus Kohlenstoff 79,87, Wasserstoff 14,92 Sauerstoff 5,21. Das bei der Destillation gebildete beträgt, nach Drapiez, 0,512 vom Gewicht des Bernsund davon sind 0,165 leichtflüssiges und 0,347 schwa flüssiges, und von diesem bestehen 0,075 vom Gewides Bernsteius aus dem in Aether unlöslichen, krystalschen Stoff. Die nach der Destillation zurückbleibe-Kohle beträgt 0,395.

Krystallisirtes Brandharz. Der gelbe Berde der sich zu Ende der Destillation des Bernsteins scheint der eben angeführte krystallinische Theil des 🖛 lichen Oels zu sein. Er ist von Vogel entdeckt wa den, welcher ihn flüchtiges Bernsteinharz range L. Gmelin, und nach ihm einige andere deutsche Sdr steller nennen ihn Bernstein campfer. Man erhät 🛃 selben am sichersten rein auf die Weise, daß man 🗠 gelben Beschlag so rein als möglich herausnimmt u lange mit Wasser kocht, um alles Brandöl wegzuschaffe darauf schmilzt man das Brandharz für sich. reibt es tidem Erkalten zu Pulver, und zieht es mit Aether aus. L bleibt dann als eine gelbe Masse zurück, welche zwische +80° und 100° schmilzt, und sich bei + 100° ohne Zzsetzung und ohne Rückstand sublimirt, indem es geb glänzende Krystallschuppen bildet. In Wasser sinkt a unter, es klebt etwas zwischen den Zähnen, besitzt wede Geschmack noch Geruch, ist in Wasser und kalten Akohol unlöslich, welcher letztere jedoch, wenn es mi Brandöl verunreinigt ist, etwas davon auflöst; von ko chendem Alkohol bedarf es 320 Th., und beim Erkalten fällt i des aufgelösten wieder heraus. Es hat dieselle Auflöslichkeit in Aether, sowohl in kaltem als kochender. In warmem gereinigten Bernsteinöl löst es sich auf, und schiefst daraus beim Erkalten wieder an. In Lavendeki ist es löslich, und wird daraus durch Alkohol gefällt

Anch von fetten Oelen wird es aufgelöst. In der Luft erhitzt, entzündet es sich bei  $+100^{\circ}$  und brennt mit Flamme. Salpetersäure verwandelt dasselbe in der Wärme in einen harzartigen Körper, und beim Erkalten schlägt sich aus der Säure eine körnige Substanz nieder. Von den Alkalien wird es nicht aufgelöst; indessen nimmt eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol etwas davon in der Wärme auf, was aber beim Erkalten wie ein Harz sich ausscheidet.

Künstlicher Moschus wird gebildet, wenn man 3 Theile rauchende Salpetersäure tropfenweise zu 1 Theil unrectificirtem Bernsteinöl mischt. Das Oel verwandelt sich durch Zersetzung der Säure in ein saures Harz, welches man in reinem Wasser knetet, bis alle überschüssige Säure ausgewaschen ist. Es hat im Geruch einige Aehnlichkeit mit Moschus, ist braungelb, weich und zähe, röthet Lackmuspapier, ist in geringer Menge in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Eine Auflösung von 1 Th. dieses Harzes in 8 Th. Alkohol wird als Heilmittel angewendet.

Destillationsproducte vom Weinstein. Wird saures weinsaures Kali, in gereinigtem Zustand, der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man, außer den Gasen, ein braunes brenzliches Oel und ein saures Was-1) Das brenzliche Oel ist dunkelbraun und ser. schwerfließend. Sein Geruch ist so eigenthümlich und von anderm unterscheidbar, daß sich dadurch leicht eine Einmengung von Weinstein oder seiner Säure unter anderen Stoffen erkennen läßt, wenn man sie bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt. Auch die bei dieser Operation sich entwickelnden Gase behalten den Geruch von diesem Oel. Das in letzterem enthaltene Brandharz und Brandöl sind noch nicht näher untersucht worden. Dieses brenzliche Oel ist sauer und soll, nach Val. Rose, eine von der brenzlichen Weinsäure verschiedene Säure enthalten, welche sich mit kohlensaurem Kali ausziehen läßt. Diese Säure wird von Bleisalzen gefällt, und von dem Bleioxyd getrennt, schießt sie in Nadeln an, deren Auflösung

## 1208 Destillationsproducte vom Weinstein.

in der Auflösung von Chlorcalcium und Gyps nahr ger Zeit einen krystallinischen Niederschlag bewitt fällt das salpetersaure Quecksilberoxyd und Oxyda, ... aber das essigsaure Silberoxyd. Das essigsaure Ediwird von der freien Säure stark und sogleich gefällt, r rend dagegen die brenzliche Weinsäure diesen Niedenerst nach einer Weile, und zwar krystallinisch bev 2) Die saure Flüssigkeit enthält eine Auflösung brenzlicher Weinsäure und von Essigsäure, chemich ebunden mit brenzlichem Oel, wodurch sie saur r braun ist. Sie hat den eigenthümlichen Geruch deinlichen Oeles und einen brennenden Geschmack ka Abdampfen liefert sie braune Krystalle von brender Weinsäure.

Destillirt man rohen Weinstein, so bekommt mais selben Producte, nämlich Oel und saures Wasser: a Oel ist dasselbe, aber die Flüssigkeit enthält nicht bes liche Weinsäure, sondern statt deren eine kleine Mais Ammoniak, gebildet aus dem Pflanzeneiweiß und vor leicht auch Pflanzenleim, die sich während der Gabres des Weins abgesetzt haben. Diese saure Flüssigkeit wir in der Heilkunde gebraucht und in der schwedisch-Pharmacopoë Liquor pyrotartaricus genannt.

Der Rückstand von der Destillation des Weinster ist ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensauer Kali, welches letztere durch Auslaugen daraus gewonne wird. Wird diese Destillation in einem Gefäße vorsnommen, welches eine sehr hohe Temperatur ertrage kann, z. B. in einem Gefäße von Schmiedeeisen, so rhält man, nachdem alle bei der Rothglühhitze verflüchtig baren Stoffe übergegangen sind, bei einer bis zum intesiven Weißglühen verstärkten Hitze, Kalium in metallscher Form, und diese Methode, dieses Metall zu gewinnen, ist nunmehr als die am leichtesten ausführbare und zugleich wohlfeilste anerkannt. Bekanntlich giebt unter solchen Umständen ein Gemenge von kohlensauren Kalund so viel Kohle, daß die Masse nicht Hüssig werden kann, dieselben Producte, so daß diese Eigenschaft nicht

etwa ausschließlich der Weinsteinkohle zukommt; indessen hat das von Weinstein erhaltene Gemenge den Vorzug, dals in demselben Kohle und Salz inniger vermischt sind, als diels auf andere Weise zu bewirken möglich wäre. Außer dem Kalium wird bei dieser Gelegenheit noch eine Substanz gebildet, welche in Gestalt eines dicken weißen Rauchs entweicht, der beim Anzünden mit einer leuchtenden, rauchigen und funkensprühenden Flamme brennt. Wird dieser Rauch durch mehrere, mit einander in Verbindung stehende Flaschen geleitet, so setzt sich die mechanisch damit fortgeführte Substanz in Gestalt grauer Flocken ab. Werden diese dann mehrere Tage lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so werden sie zuerst grünlich, und dann stellenweise gelb und krystallinisch, stellenweise roth. Diese flockige Substanz scheint dadurch zu entstehen, daß, nachdem sich das meiste Kalium aus dem, bei der Reduction des Alkali's sich bildenden, gasförmigen Gemenge von Kalium und Kohlenoxydgas (oder vielleicht auch einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs) abgesetzt hat, in dem erkalteten Gase andere Affinitäten entstehen, wodurch sich der rauchförmige Niederschlag bildet, und wobei sich der Sauerstoff zwischen das Kalium und den Kohlenstoff auf eine noch nicht ausgemittelte Art vertheilt, und zwar zu Verbindungen, deren Natur schwer zu erkennen sein möchte, da ihre Bestandtheile beim Zutritt von Wasser eine Umsetzung erleiden, wie es die dabei entstehenden Farbeveränderungen anzeigen.

Wird die graue, flockige Substanz mit Wasser befeuchtet, so wird sie roth, und rührt man sie mit nur sehr wenig Wasser an, so bleibt die rothe Substanz ungelöst, und kann auf dem Filtrum abgeschieden werden. Bei dieser Auflösung entwickelt sich zuweilen etwas Wasserstoffgas, zuweilen keines. Wir wollen zuerst die Bestandtheile der Auflösung und hierauf jene rothe Substanz betrachten.

1) Die Auflösung ist braungelb. Bei stärkerer Wärme abgedampft, gieht sie nur kohlensaures Kali, braunge-

#### Krokonsäure.

färbt durch eine nicht weiter untersuchte Mateie, sie aber in der Sonne oder bei einer Tempenar ungefähr – 30° verdunstet, so schießen zuerst ein Me rothgelber Krystalle an, nach deren Absonderung de sigkeit beim freiwilligen Verdunsten zweifach kohre res Kali und neutrales oxalsaures Kali absetzt, bez färbt von jener noch nicht untersuchten Substan.

Die rothgelben Krystalle enthalten Kali, in Va dung mit einer eigenthümlichen Säure, die von Leo: Gmelin entdeckt, und von ihm Krokonsäure ger worden ist.

Die Krokonsäure hat ihren Namen vot va Safran, weil sie eine gelbe Farbe hat. Sie wird mit halten, wenn man das durch Auflösen und Umkrain ren gereinigte Kalisalz in gepulvertem Zustand mit. serfreiem Alkohol übergielst, der zuvor mit Schwelder von 1,78 spec. Gewicht (um die Bildung von Weinsterfelsäure zu vermeiden), und zwar in einer zur gimit-Zersetzung des Salzes unzureichenden Menge, vernisi worden ist. Nach mehrstündiger gelinder Digestion öfterem Umschütteln, versucht man, ob ein Tropie " Flüssigkeit nicht mehr eine Auflösung von Chlorber fällt, und ist diess nicht mehr der Fall, so filmit E die gelbe Auflösung ab, und läfst sie durch freimig Verdunstung eintrocknen; die Säure bleibt dann ab gelbes Pulver zurück; es wird in wenig Wasser auf lost und wieder freiwillig verdunsten gelassen, wo dr die Säure in pomeranzengelben, durchsichtigen, theils nigen, theils feinen, prismatischen Krystallen anschm Sie ist ohne Geruch, schmeckt stark sauer, zugleich F sammenziehend wie ein Eisensalz, und röthet das Lat muspapier. Ob diese Krystalle chemisch gebundenes We ser enthalten, ist nicht untersucht. Bei + 100° veränder sie sich nicht, aber bei stärkerer Hitze zersetzt sie sie und verkohlt, und die hierbei zurückbleibende Kohle rabrennt ohne Rückstand. - Die Krokonsäure besteht, und der Analyse von Gmelin, aus 5 Atomen Kohlenstoff ma 4 Atomen Sauerstoff, ohne Wasserstoff, welchen lemma

er anfangs darin vermuthete, hernach aber nicht darin fand. Diels macht auf 100 Th. wasserfreier Säure: 48,86 Kohlenstoff und 51,14 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  von ihrem Säurestoffgehalt oder 12,785. Ihre Zusammensetzung kann demnach durch C<sup>5</sup>O<sup>4</sup> ausgedrückt werden, und ihr Atom wiegt 782,185. — Es ist bemerkenswerth, daß die Auflösung der obigen grauen Substanz nicht weniger als drei Säuren vom Kohlenstoff in Verbindung mit dem Alkali enthält, nämlich C<sup>5</sup>O<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>O<sup>3</sup> und CO<sup>2</sup>. Die Zusammensetzung der Krokonsäure läßt auch noch mehrere unbekannte, saure Verbindungsstufen zwischen diesen beiden Elementen vermuthen.

Die Salze der Krokonsäure zeichnen sich durch eine rothgelbe oder citronengelbe Farbe aus. Mehrere davon sind unauflöslich, und im Glühen werden sie alle zerstört. Salpetersäure, Chlor und Schwefelwasserstoff scheinen bei ihrer Einwirkung auf dieselben neue Verbindungen mit den Bestandtheilen der Säure hervorzubringen, welche vielleicht eigene Säuren sind, und worüber noch einige Worte weiter unten. - Das Kalisalz ist das einzige, bis jetzt näher untersuchte. Es krystallisirt in rothgelben, durchsichtigen, feinen Nadeln, die theils 4 seitig sind, mit Winkeln von 106° und 74°, theils 6 seitig durch Abstumpfung der schärferen Kanten, mit 2 Winkeln von 106° und 4 von 127°. Es ist vollkommen neutral und schmeckt dem Salpeter nicht unähnlich. Bei gelinder Wärme verwittert es und verliert sein Krystallwasser, welches 2 Atome beträgt, wobei es undurchsichtig und blaß citronengelb wird. Wird es noch etwas stärker, aber nicht zum Glühen erhitzt, so entsteht ein lebhaftes Verglimmen, welches sich in einem Augenblick durch die ganze Masse des Salzes fortpflanzt. Das Salz ist dann schwarz geworden und besteht nun aus einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Diese Erscheinung findet auch statt, wenn das Salz in einem Destillationsgefälse erhitzt wird, und sie ist also nicht die Folge einer Verbrennung, sondern einer inneren Umsetzung der Bestandtheile des Salzes, wobei sich zugleich 0,146 vom

III.

77

#### Krokonsäure.

Gewicht des Salzes Kohlensäure und 0,045 Kohlengas entwickeln, letzteres wahrscheinlich gebilde in Zersetzung von ein wenig Kohlensäure durch die is. dem Verglimmen zurückbleibende Kohle, so das u annehmen kann, die Krokonsäure werde bei dies k setzung des Salzes in Kohlensäure und Kohle verwach Ein Atom Kohlensäure entweicht als Gas und 14: bleibt mit dem Kali verbunden, letzteres mechanishe mengt mit 3 Atomen ausgeschiedener Kohle, durd im Einwirkung auf die entweichende Kohlensäure sid an Kohlenoxydgas bildet. - Dieses Salz ist in kalten, z noch weit leichter in warmem Wasser auflöslich, nit eine in der Wärme gesättigte Auflösung beim Ene: Krystalle absetzt. Die Auflösung ist gelb. Es is wenig in Alkohol von 0.84 auflöslich, der sich deut schwach gelb färbt, und der das Krystallwasser da 5. zes aufnimmt. Im wasserfreien Alkohol ist es gau » auflöslich. — Mit Kalk- und Baryterde bilde de Säure blafsgelbe, flockige, unlösliche Verbindungen. [4 Kalksalz ist in Wasser etwas auflöslich und läßt sid: blassgelben, körnigen Krystallen erhalten. Von Sar wird es aufgelöst. Die Salze von Talkerde, Thor erde, Kobalt-, Nickel-, Zink- und Uranoxyd.» wie von Chrom- und Manganoxydul, werden ist vom krokonsauren Kali gefällt. Eine Auflösung 🕅 schwefelsaurem Eisenoxydul wird davon stark braungen. und die von Eisenchlorid fast schwarz, in dünnen Schidte grauroth gefärbt. Aus den vermischten Auflösungen 🕫 Kupfervitriol und krokonsaurem Kali schiefst nach ein gen Stunden krokonsaures Kupferoxyd in dunke pomeranzengelben, durchsichtigen Krystallkörnern an, & beim Erhitzen auf einem Platinblech unter Umherwerfurg Die Salze von Zinnorydu. von Funken verpuffen. Bleioxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyda. und Silberoxyd werden mit rothgelber Farbe gefälle Das Silbersalz enthält ein schwerlösliches Doppelsalz mit krokonsaurem Kali, und giebt deshalb mit Salzsaure keine reine Krokonsäure. Das Bleioxydsalz wird von Schwe

#### Krokonsäure.

felsäure nur unvollständig zersetzt. Quecksilberchlorid wird von krokonsaurem Kali gefällt. Goldchlorid läßt damít sogleich metallisches Gold fallen, dessen Menge nach und nach, besonders beim Erwärmen, zunimmt. Gmelin erhielt auf diese Weise von 1 Th. krokonsaurem Kali 25,4 Th. reducirtes Gold. Diefs ist zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}$ mehr, als die Krokonsäure für sich reduciren kann, und dieser Versuch verdiente daher wiederholt zu werden, da, wenn sich dieses Verhältnifs bestätigen sollte, die Säure in ihrer Zusammensetzung Wasserstoff enthalten mufs. Die Entscheidung dieses Umstandes ist ein wichtiger theoretischer Punkt.

Werden krokonsaure Salze mit Salpetersäure behandelt, so verlieren sie die Farbe unter schwacher und schnell vorübergehender Gasentwickelung, die nur durch Stickstoffoxydgas veranlasst zu sein scheint. Wird der Versuch mit dem Kalisalz gemacht und die Flüssigkeit verdunstet, so erhält man eine verworren angeschossene gelbe Salzmasse, die sich wieder ohne Farbe in Wasser auflöst, und die beim stärkeren Erhitzen braun und schwarz wird und zuletzt verpufft. Durch diese Einwirkung der Salpetersäure scheint sich auf der einen Seite etwas Salpeter, und auf der anderen ein Kalisalz mit einer anderen Säure zu bilden, das durch überschüssiges Kali gelb gefärbt, und von Bleizucker, Kalk- und Barytwasser mit blaßgelber, aber von Silber und Quecksilber mit weifser Farbe gefällt wird. Ganz dieselbe Verbindung scheint, nebst einem Antheil Chlorkalium, durch Einleitung von Chlorgas in eine Auflösung von krokonsaurem Kali zu entstehen. Jod dagegen bewirkt keine Veränderung, und auch selbst nicht Chlor, wenn nicht Wasser zugegen ist.

Wird krokonsaures Bleioxyd in Wasser durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geschieht diefs nur langsam: Die saure filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun und wird in Berührung mit der Luft beim Abdampfen noch dunkler; in der Luft trocknet sie zu einer braunen, extraktartigen Masse ein, worin man nur unbedeutende Spuren von krystallisirter Krokonsäure findet.

77 \*

Diese Masse löst sich wieder in Wasser auf, setzt an der Luft Schwefel ab, röthet stark das Lackmuspapier und fällt mit brauner Farbe Kalk-, Strontian- und Barytwasser; der Niederschlag ist in Salzsäure auflöslich. Sie giebt braune Niederschläge in den Auflösungen von Zinn-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen, so wie auch mit der Auflösung von Alaun und Goldchlorid. Wird sie mit Kali gesättigt, so erhält man in einer braunen Mutterlauge krystallisirtes krokonsaures Kali.

2) Die unlösliche rothe Substanz ist ziemlich schön cochenilleroth, aber schwer rein zu bekommen. Beim Erhitzen entzündet sie sich, verbrennt wie ein Harz, und hinterläßt eine kalihaltige Kohle. Salpetersäure zersetzt dieselbe mit Gasentwicklung, löst sie auf und riecht dann nach Moschus. Beim Abdampfen bleibt eine gelbe, durchsichtige Salzmasse, die beim stärkeren Erhitzen verkohlt und verpufft. In mehr Wasser löst sich die rothe Materie mit pomeranzenrother Farbe auf, und vor der Luft bewahrt, erhält sie sich Jahre lang unverändert, aber in Berührung damit färbt sich die Auflösung gelb und giebt nach dem Abdampfen krystallisirtes krokonsaures Kali. Vor dieser Veränderung giebt sie braune oder braunrothe Niederschläge mit Baryt- und Kalkwasser, mit den aufgelösten Salzen von Zinnoxydul, Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Die Erdsalze verwandeln sich nach wenigen Stunden in der Luft zu krokonsauren Salzen, aber die Metalloxydsalze erhalten sich besser. Eine Auflösung von Eisenvitriol wird braun und dann grün, und eine von Eisenchlorid zuerst dunkelroth, fast schwarz, und dann farblos, ohne allen Niederschlag. Alaun, schwefelsaures Manganoxydul, Zinkoxyd, Uranoxyd und Kupferoxyd, Chlornickel und Chlorkobalt, werden davon nicht gefällt. Goldchlorid wird davon metallisch gefällt.

Von Ammoniak wird die rothe Substanz mit dunkel pomeranzengelber Farbe aufgelöst; nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein rother Rückstand, dessen Farbe von Salpetersäure zerstört wird. Salzsäure löst ihn mit blaßgelber Farbe auf, und giebt nach dem Abdampfen einen braungelben Rückstand, dessen Auflösung in Wasser das salpetersaure Quecksilberoxyd mit hellgelber Farbe fällt.

Gmelin hält diese Substanz entweder für eine Verbindung der Bestandtheile der Krokonsäure mit Wasserstoff, oder für eine noch unter der Krokonsäure stehende Oxydationsstufe des Kohlenstoffs.

## C. Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe in offener Luft.

Rauch und Rufs. Werden Pflanzenstoffe verbrannt. z. B. Holz in unseren gewöhnlichen Feuerstätten, so wird nur die Oberfläche vom Sauerstoff der Luft getroffen, wo dann eine Verbrennung vor sich geht, durch deren Wärme die innern Theile erhitzt werden, und so zunächst unter der brennenden Oberfläche eine trockne Destillation bewirkt wird, wobei sich alle die bei dieser Operation entstehenden Substanzen bilden, die sich nun, in Gasform ausgetrieben und mit der Luft in Berührung. entzünden, brennen und die Flamme bilden. Bei starkem Zug findet ein schneller Luftwechsel statt, und es entsteht durch die Verbrennung eine so hohe Temperatur, daß nur Wasser und Kohlensäuregas gebildet werden. Die feuerbeztändigen Bestandtheile des Holzes werden dabei mehrentheils vom Luftstrom mit weggeführt. Aber bei der Art, wie das Holz in unseren gewöhnlichen Oefen, auf den Heerden u. a. verbrannt wird, entsteht kein so großer Luftwechsel, und über der Spitze der Flamme sieht man daher sich den sogenannten Rauch bilden. Dieser besteht in nichts anderem, als in den noch unverbrannten Theilen der aus dem Innern des Holzes getriebenen Destillationsproducte, die sich innerhalb der Flamme aus Mangel an Sauerstoff nicht oxydiren konnten, und nun, von nur verdorbener Luft umgeben, bei ihrem Austritt aus der Flamme, ohne zu verbrennen, abgekühlt und condensirt werden, und die Luft dadurch undurchsichtig machen, dass sie selbst sichtbar werden. Sie enthalten zugleich Asche oder feuerbeständige Bestandtheile, die

von dem Theil des Holzes, welcher während der mit Flamme begleiteten Verbrennung verzehrt wird, abgelöst und weggeführt worden sind. Werden nun diese Stoffe in Rauchform durch den Schornstein geführt, so setzt sich eine gewisse Menge davon auf den Wänden des Schornsteins fest, die sich dadurch bekanntlich mit einer allmählig so dick werdenden Kruste bedecken, daß sie von Zeit zu Zeit abgenommen werden muß. Diese Kruste ist nun was wir Rufs nennen. Der an der Feuerstätte am nächsten sitzende Theil ist durch die Hitze gleichsam in einen halbgeschmolzenen Zustand versetzt, und schwarz und glänzend, während der darüber befindliche Theil mehr aus einer erdförmig zusammengebackenen Masse besteht. Aus der eben beschriebenen Entstehung des Russes kann man schon im Voraus seine qualitative Zusammensetzung bestimmen. Er enthält nämlich saures Brandharz, dessen Säure von den basischen Bestandtheilen (Kali, Kalk- und Talkerde) der mitfolgenden Asche gesättigt ist, und die im Uebrigen in der Asche enthaltenen Salze, nebst etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Kohle, welche letztere von einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich vollständig oxydirte, ohne daß aber zugleich der Kohlenstoff verbrennen konnte. Dieser Kohlengehalt ist im Rufs von Holz sehr gering, dagegen aber nimmt seine Menge in Russ von Substanzen, die bei der Destillation fast nur Gas und Brandöl erzeugen, in gleichem Grade, als diels der Fall ist, zu, so dass der Russ von solchen Materien, wie z. B. Lampenruls und Kienruls, fast nur aus Kohle besteht.

Wir haben von Braconnot eine sehr gute Untersuchung über den Rufs von Holz, deren Resultat aber, so wie er es angegeben hat, keinen richtigen Begriff von der Zusammensetzung des Rufses giebt, weil er bei der Analyse auch das saure Brandharz zersetzte.

Wird Rufs zu Pulver gerieben und mit Wasser behandelt, so färbt sich dieses allmählich dunkelgelb und braun. Diefs geschieht schneller und stärker, wenn das t

Ì

ł

Wasser langsam erhitzt wird. Der Ruß backt allmählich zu einer zusammenhängenden Masse zusammen, was von einer bedeutenden Menge von darin eingeschlossenem Brandharz herrührt, das sich durch die Wärme erweicht und durch fortgesetztes Kochen mit neuen Portionen Wassers sich nach und nach in die moderähnliche Substanz verwandelt, während die Masse ihren Zusammenhang verliert. Dabei blieb, bei Braconnot's Analyse, von welcher alle hier angeführten Zahlen hergenommen sind, 0,44 vom Gewicht des Russes an in Wasser unlöslichen Stoffen zurück. Die Auflösung enthält nun Verbindungen von saurem Brandharz (d, h. von Essigsäure und Brandharz) mit Kali, Kalk- und Talkerde, Gyps, Chlorkalium, essigsaurem Ammoniak und Spuren von Salpetersäure, in Verbindung mit einer kleinen Menge einer der Basen. Die Hauptmasse besteht aus den Verbindungen des Brandharzes, Wird diese Auflösung abgedampft, so bekommt man eine extraktartige, schwarze Masse, die wieder mit schwarzbrauner Farbe in Wasser löslich ist, unter Zurücklassung von braungefärbtem Gyps. Wird die Auflösung mit einer freien Säure, die Essigsäure ausgenommen, vermischt, so wird Brandharz gefällt, welches nach und nach zu einer pechartigen Masse zusammenbackt und alle Charactere des sauren Brandbarzes hat. Die angewendete Säure bleibt dabei mit den Basen in der Flüssigkeit.

In diesem pechähnlichen Harz glaubt Braconnot einen eigenen Stoff gefunden zu haben, den er Asbolin (von z6,62020, Rufs) nennt. Man erhält denselben, wenn man das gefällte Brandharz mit Wasser kocht, das Decoct zur Trockne abdampft, wieder in Wasser auflöst, wobei Harz ungelöst bleibt, und von Neuem bei gelinder Wärme abdampft, wodurch man einen durchsichtigen, gelben Firnifs erhält, der sich in einer hinlänglichen Menge Wassers vollständig auflöst. Wird diese firnifsähnliche Masse mit Aether behandelt, so entsteht eine goldgelbe Auflösung, die nach Verdunstung des Aethers das Asbolin in Gestalt einer schwerfliefsenden, gelben, ölartigen Substanz von scharfem Geschmack zurückläfst.

#### Rauch und Ruís.

Versucht man dieselbe zu destilliren, so zersetzt sie sich. Unter den Producten bildet sich hierbei Ammoniak. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Asbolin und brennt mit Flamme, wie ein fettes Oel. Auf Wasser schwimmt es, aber in einer größeren Menge Wassers löst es sich . mit gelber Farbe auf, und zwar leichter in heißem, als in kaltem; die heiße Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt Asbolin ab. Seine Auflösung in kaltem Wasser giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag; sie fällt nicht das salpetersaure Silberoxyd, färbt dasselbe aber dunkel, und reducirt daraus allmählich Silber. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd schwärzt sie sich und giebt damit eine pechähnliche Materie; mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden giebt sie eine blutrothe Farbe, worin sie sich ganz dem Brandöl ähnlich verhält, welches man durch Destillation des sauren Brandharzes für sich bekommt. - Das Asbolin wird von Alkohol aufgelöst, und von Wasser wird diese Auflösung nicht getrübt. Es wird ferner von Aether aufgelöst, aber nicht von Terpenthinöl oder fetten Oelen. Salpetersäure löst dasselbe auf und giebt damit viel Bitterstoff und Oxalsäure. -Braconnot hält diese ölartige Substanz für den eigentlichen wirksamen Bestandtheil des Rufses, in Beliehung auf seine neuerlich gerühmte Wirksamkeit gegen den Bandwurm. Ich habe hier die Angaben von Braconnot wiedergegeben; aber ich glaube nicht, daß man jenen Stoff als eine besondere oder organisch einfache Materie betrachten darf, sondern ich glaube, daß sie nichts anderes als eine Portion saures Brandharz ist, das mit der Art von Brandharz und Brandöl, wie sie bei der Destillation des Brandharzes für sich gebildet werden, verbunden ist, und deren Entstehung man bei der Rufsbildung leicht einsieht; auch zeigt dieses Asbolin dieselben Reactionen auf schwefelsaures Eisenoxyd und die Alkalien.

Braconnot hat ferner in dem Russ die in Alkohol unlösliche Modification des Brandextraktes gefunden. Die Abscheidung dieser Substanz giebt er folgendermaßen an:

1218

Aus dem Decoct von Ruß wird durch Bleizucker das Brandharz abgeschieden, die Flüssigkeit abfiltrirt, durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure das Bleioxyd daraus gefällt, im Wasserbade zum Extrakt verdampft, mit etwas warmem Wasser zur Honigconsistenz angerührt, und darauf gerade so viel Weingeist zugesetzt, als nöthig sein kann, um den Gyps unauflöslich zu machen. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Alkohol vermischt, welcher das Brandextrakt niederschlägt und essigsaure Salze, und vermuthlich auch eine Portion in Alkohol löslichen Brandextraktes aufgelöst behält, von denen der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Der so abgeschiedene Stoff hat folgende Eigenschaften: er löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe auf, und bleibt nach dem Abdampfen in durchsichtigen, gelbbraunen Schuppen zurück. Er besitzt wenig Geschmack, röthet undeutlich Lackmus, bläht sich beim Erhitzen auf, brennt mit dem Geruch nach gebrannten Thierstoffen, und giebt bei der Destillation viel brenzliches Oel und eine wenig gefärbte, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Seine Auflösung in Wasser wird von Bleiessig und von Galläpfelinfusion gefällt; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird sie schwarzbraun, ohne gefällt zu werden. Nach Braconnot macht dieser Stoff 🛓 vom Gewicht des Russes aus.

Der in kochendem Wasser nicht lösliche Theil vom Ruß besteht theils aus, durch's Kochen in Moder umgewandeltem Brandharz, theils aus Brandharz in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde, gemengt mit unlöslichen Salzen aus der Asche, mit Kohle und Kieselerde. Alkali zieht den Moder aus, der sich nachher durch eine Säure ausfällen läßt, durch Glühen wird die Kohle zerstört, und es bleiben die rein unorganischen Bestandtheile der Asche zurück, oder umgekehrt, man zieht diese durch Säuren aus, wodurch die Kohle und etwas Kieselerde zurückbleiben.

Das Resultat von Braconnot's Analysen ist folgendes:

### Rauch und Rufs.

Moder (ungefähr)	30,20
Stickstoffhaltiger, extraktartiger Stoff	20,00
Asbolin	0,50
Kohlensaure Kalkerde mit Spur von Talkerde	14,66
Essigsauro Kalkerdo	5,65
Schwefelsaure Kalkerde	5,00
Eisenhaltige phosphorsaure Kalkerde	1,50
Essigsaures Kali	4,10
Chlorkalium	0,36
Essigsaures Ammoniak (ungefähr)	0,20
Essigsaure Talkerde	0,53
Kieselerde	0,95
Kohle	3,85
Wasser	12,50
Spuren von Eisenoxyd	

100,00.

Was hier Moder (Brac. Ulmin) genannt wird, war natürlicherweise im Rufs mit Essigsäure aus den essigsauren Salzen als saures Brandharz enthalten, welches einen Theil der Basen sättigt, die hier theils mit Essigsäure, theils mit Kohlensäure verbunden angenommen sind. — Wird der Rufs zu Asche verbrannt, so giebt er keine Spur von Gyps, weil das zerstört werdende Kalisalz kohlensaures Kali bildet, womit sich der Gyps beim Glühen in schwefelsaures Kali und kohlensauren Kalk zersetzt.

Wird der Rufs für sich destillirt, so giebt er ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts brenzliches Oel, nebst einer Flüssigkeit, die sowohl kohlensaures als essigsaures Ammoniak, aber weder schwefelsaures Ammoniak noch Salmiak enthält. Das brenzliche Oel wird von kaustischer Kalilauge leicht aufgelöst, und bei einer nachmaligen Destillation wird es, wie gewöhnlich, in Brandöl und Brandharz zerlegt.

Der Ruſs wird als Farbe angewendet. Fleisch, welches man  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde lang in eine Infusion von 1 Th. Ruſs in 6 Th. kalten Wassers legt, läſst sich, wie geräuchertes Fleisch, ohne zu verderben auſbewahren. Auch in der Heilkunde wird der Ruſs angewendet.

Kienruss, Lampenruss. Kienruss nennt man eine

rt von Rufs, die entsteht, wenn harzreiches Nadelholz, Theerbrände und andere harzreiche Materien, die bei der Destillation viel brenzliches Oel liefern, in einem Ofen nit unzureichendem Luftzug verbrannt werden. Der Schornstein des Ofens ist lang und meist liegend, und seine Oeffnung wird mit einem dünnen wollenen Tuch bedeckt; es bildet sich dabei eine Menge Rauch, welcher nur sehr wenig Brandharze enthält und hauptsächlich aus der Kohle besteht, die sich durch unvollständige Verbrennung des ölbildenden Gases und Brandöles aus der Flamme niederschlägt. Der zunächst der Feuerstätte sich absetzende Rauch ist etwas rußig, aber in weiterer Entfernung davon besteht er in demselben Grade aus feiner, zertheilter und reinerer Kohle, Der Kienruß wird dann aus dem Rauchfang aufgesammelt und kommt in kleinen hölzernen Fäßchen in den Handel. Er enthält noch so viel Brandharz, daß er darauf gegossenes Wasser nicht annimmt, und, um mit Flüssigkeiten gemengt werden zu können, vorher mit Branntwein befeuchtet werden muß, welcher das Brandharz theilweise auflöst. Der Kienruß enthält sehr wenig saures Brandharz, dagegen aber enthält er Brandharz von der nicht sauren Art. Wird Kienruß mit Aether oder mit Terpenthinöl ausgezogen, so erhält man eine rothgelbe Auflösung von Brandharz. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleiben ungefähr 0,07 vom Gewicht des Kienrußes eines dunkelbraunen Harzes zurück. Es ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, der, um mehr aufnehmen zu können, sehr concentrirt und kochend sein muß, und der dabei eine schwarze, pechartige Materie ungelöst läßt. Das in Alkohol lösliche Brandharz fällt beim Erkalten der Flüssigkeit zum Theil mit citronengelber Farbe nieder, und bleibt nach dem Abdampfen als eine gelbbraune, durchsichtige, spröde und leichtschmelzbare Masse zurück. Dieses Harz wird von Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht und mit gelber Farbe aufgelöst. In kaustischem Alkali ist es unlöslich. Das in kochendem Alkohol unlösliche, schwarze Harz ist schwerer schmelzbar, als das erstere. Es ist in Aether, flüchtigen und fetten Oelen auflöslich. Braconnot, welcher der Kienrußs analysirt hat, vergleicht das erstere von dien Harzen mit dem Retinit von Highgate (pag. 1110.), mit das letztere mit Asphalt; eine gewißs schr wenig panete Vergleichung. Die Gegenwart dieser Harze im Kienné ist die Ursache, daß er beim Erhitzen mit Flamme brent, und bei der trocknen Destillation brenzliches Oel gicht Nach der Analyse von Braconnot, besteht der Kiesruß aus:

Kohle	79,1
In Alkohol löslichem Brendharz	5,3
Darin unlöslichem, schwarzem Brandharz	1,7
Schwefelsaurem Ammoniak	3,3
<b>Gyps</b>	0,8
Sand (zufällig)	0,6
Schwefelsaurem Kali	0,4
Phosphorsaurem Kalk (eisenhaltig)	0,3
Moder	0,5
Wasser	8,0
Spur von Chlorkalium.	

Der Kienruß wird als Farbe gebraucht, und den muß er oft zuvor von dem Brandharz befreit werden, m welchem Endzweck man ihn entweder in einen Tiegel einstampft, worin man ihn bedeckt durchglüht, oder ma verkohlt ihn durch unvollständige Verbrennung, inden man ihn in einen Cylinder einstampft, in dessen Centralinie man durch den Kienruß ein Loch macht, in welchen man ihn anzündet, und ihn so unter einem beschränkten Luftzutritt langsam durchkohlen läßt.

Der Lampenruß wird vermittelst einer Oellampe in einer Vorrichtung erhalten, wo die Luft wenig Zaim hat und die Flamme gegen einen Deckel schlägt, welcher von Zeit zu Zeit abgenommen und abgeschabt wird. Er ist reinere und schwärzere Kohle, als der Kienruß.

(Frankfurter Schwarz wird eine andere vegetbilische Kohle genannt, die als Farbe vorzüglich von den Buch- und Kupferdruckern gebraucht wird. Sie wird aus Weinhefe und Traubenstengeln erhalten, die in große Tiegel eingepackt und, mit einem die Luft abhaltenden Deckel bedeckt, verkohlt werden.)

Asche. Wenn ein Pflanzenstoff in Kohle verwandelt, und diese Kohle hierauf in offner Luft verbrannt wird, so bleiben verschiedene feuerbeständige, unorganische Körper zurück, die, theils in demselben Zustande, theils mit vegetabilischen Säuren verbunden, in dem Pflanzenstoff enthalten waren. Will man die ganze Menge von Asche, die in einem zum Verbrennen bestimmten Körper enthalten ist, haben, so muss er vorher in einem verschlossenen Gefäße verkohlt, und darauf in einem offenen verbrannt werden, weil der stärkere Luftwechsel, der bei der noch mit Flamme begleiteten Verbrennung statt findet, das lose und porose Skelett von Asche, das sich auf der Oberfläche des verbrennenden Körpers bildet, mechanisch wegführt. Es ist dieses die mechanisch aufgestäubte Asche, die man Flugasche zu nennen pflegt, wiewohl man hierunter auch die zurückbleibende, leicht wegzublasende Asche auf einer allmählich verglimmenden Kohle verstebt. Die allgemein in der Asche enthaltenen Materien sind Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor. Seltener kommt darin vor Thonerde; zuweilen hat man auch schon Spuren von Kupfer gefunden. Von diesen Substanzen ist ein Theil in Wasser löslich, nämlich Kali und Natron in Verbindung mit Koblensäure, Schwefelsäure und Kieselsäure, und außerdem Chlorkalium und Chlornatrium. Unlöslich in Wasser sind die Kalkerde und die übrigen mit Kieselsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure verbundenen Basen. Von diesen Substanzen macht der kohlensaure Kalk oft die Hälfte und noch mehr aus.

Die Menge der Asche variirt nach den verschiedenen Theilen der Pflanzen, nach ungleichem Alter, nach dem ungleichen Boden und Standpunkt, von  $1\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$  Proc. vom Gewicht der lufttrocknen Pflanze. Zuweilen beträgt sie 4 bis 5 Procent, und Eichenrinde giebt sogar 6 Proc. Aber sie variirt durch zufällige Umstände auch z. B. bei einer und derselben Holzart, sowohl hinsichtlich der Quantität, als auch der Qualität.

Die Stoffe, woraus die Asche gebildet ist, nehmen die Pflanzen mit einer Art von Auswahl aus der Erde auf, deren mineralische Bestandtheile hierzu den häufigsten Beitrag liefern. Der große Gehalt z. B. von Kali in den Pflanzen, scheint hauptsächlich aus dem allmählich zersetzt werdenden Feldspath des Granitsandes herzurüh-Mehrere Versuche von de Saussure haben den nen. bedeutenden Einfluss des Bodens auf die Beschaffenheit der Asche erwiesen. Ein Theil der Bestandtheile der Asche geht, wie die organischen Nahrungsstoffe der Pflanzen, in einer beständigen Circulation aus der vergangenen in die neu aufwachsende vegetabilische Natur über; diese sind phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, welche wahrscheinlich selten oder nie auf eine andere Weise dem Pflanzenreiche mitgetheilt werden.

Die Asche ist neuerlich einer sehr ausführlichen analytischen Untersuchung von Berthier unterworfen worden; die beigefügte Tabelle ist ein Auszug davon, und enthält die gewöhnlicheren, Asche gebenden Brennmaterialien vegetabilischen Ursprungs.

Hierbei ist bemerkenswerth, dass in einer Asche von Tannenholz bedeutend mehr als die Hälfte vom Alkali aus Natron bestand. Dieses Tannenholz war in Norwegen gewachsen, dessen basaltische, mit Wald bewachsene Berge aus einer sehr natronhaltigen Gebirgsart bestehen, die sich leichter, als die Bestandtheile des gewöhnlichen Granits, zersetzt und auflöst. Die Tannenkohle dagegen war von Allevard in Frankreich. In beiden ist eine ungewöhnlich große Menge von Eisenoxyd, welches sich gewiß nicht in derselben Menge in der weißen leichten Asche unserer Tannenkohlen vorfindet. Im Allgemeinen haben die Versuche von Berthier gezeigt, dals Natron ein beständiger Bestandtheil der Asche ist, wiewohl seine Menge veränderlich und oft nur sehr klein ist. Die an Kali reichsten Holzarten geben nicht mehr als 1 Procent ihres Gewichts davon, wie z. B. das Lindenholz. Das Eichenholz dagegen enthält kaum 4 Procent.

\*) Die leeren Stellen seigen, dafs die dahin gehörende Zahl nicht bestimmt wurde.

;

ţ

1. 2

3

ŝ

:

ĸ

1

i

Tannenhoiz Birkenholz Fichtenkohle Tannenkohle Erlenkohle \* Eichenrinde Kohle Waizenstroh indepholz Eichenholz . holz nus sylvestris) . Ables . . der verbrannten Substanz. von Buchen-Name 1 (Pinus ris) . [0,0124]0,136[0,864]20,75]12 . . [0,044][0,190]0,810]Spur] 0,2 Pi 0,025 0,030 0,050 0,010 0,0083 0,500 0,500 13,5 0,257 0,743 30,2 Procent von Asche.  $\begin{array}{c} 0,155 \\ 0,120 \\ 0,120 \\ 0,050 \\ 0,050 \\ 0,050 \\ 23,2 \\ 0,108 \\ 0,892 \\ 27,42 \\ 0,160 \\ 0,840 \\ 17,0 \end{array}$ 0,188/0,812 In Wasser enthielten. 100 Th. Asche auflöslich. In Wasser unauflöslich. Kohlensäure. Das 5 3,1 Schwefelsäure. Wasser Auflösliche 6,6 0,0 0,1 0,2 0,2 0,3 E. Salzsäure. 100 Th. 1,33 31,66 15,33 35,0 50 -1,00,21,611,01,0 Kieselsäure. 28,2 1 Kali. 64,1 67,6 69,3 79,5 enthielt 41,5 Natron. 7,9 Wasser. ł 23,0 4,2 32,95,7 39,60,8 38,5 39,82,8 31,04,3 31,04,3 36,01,04,642,310,5- 1,275,05,8 -Kohlensäure. Das Phosphorsäure. 5 13,0 27,2 8,0 39,8 2,0 51,8 5,5 52,2 5,0 50,2 5,842,6 3,854,8 1,150,1 Wasser Unauflösliche ent-Kieselsänre. hielt in 100 Kalkerde. 8,7 22,3 5,5 4,4 14,1 6,0 2,5 6,0 Talkerde. Th. 2,5 -0,8 7,4 0,5 3,5 3,6 I 1,5 Eisenoxyd. 4,5 Manganoxyd. 4,8 10 1 ۱ Kohle. ۱ 1,72 3,45 3,45 Barachn, d 1.1 Phosphorsaurer phosphors. I. Salze. Kalk. 0,25 2,5 9,0 6,3 3,7 Phosphorsaures 1 4 Eisenoxyd.

Asche.

1225

#### Pottasche.

Berthier fand übrigens, daß die Menge der Kohlensäure niemals zur Sättigung der Basen hinreicht; denn sie wird durch die Hitze beim Verbrennen zum Theil ausgetrieben, wodurch sich etwas kaustische Kalkerde und Talkerde bilden, deren Mengen nach der Temperatur, die bei der Verbrennung statt fand, verschieden ausfällt. Außerdem haben seine Versuche noch dargethan, wie sehr verschieden die Asche von den einzelnen Theilen einer und derselben Pflanze ist; so z. B. giebt das Holz von den großen Zweigen von Eichen 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Proc. Asche, die 0,12 ihres Gewichts Salze mit alkalischer Basis enthält, während die Eichenrinde 6 Proc. Asche hinterläßt, wovon nur 0,05 aus löslichen Salzen bestehen, und wovon die unlöslichen vorzüglich viel Mangan enthalten. Die Asche von Waizenstroh besteht fast nur aus kieselsaurem Kali (K'Si'), während die Asche der Waizenkörner fast nur phosphorsaurer Kalk ist.

Pottasche. Die Holzasche, vorzüglich die Asche von Laubholz, wird zur Gewinnung der Pottasche angewendet. Man empfiehlt hierzu auch die Asche von Farnkräutern und von Tabacksstengeln mit ihren Wurzeln. Die Asche wird, auf ähnliche Weise wie die Salpetererde, mit Wasser ausgelaugt, und die so erhaltene, von aufgelöstem Brandharz braun oder braungelb gefärbte Flüssigkeit wird Lauge genannt. Sie wird schon in diesem Zustand in der Haushaltung beim Waschen angewendet. Wenndie Lauge eine solche Concentration erlangt hat, daß sie das Einsieden verlohnt, so wird sie in einer eisernen Pfanne abgedampft und das Verdunstete beständig von Neuem ersetzt, bis sich in der Pfanne Salz genug befindet, worauf man unter beständigem Umrühren die Masse eintrocknen läßt; hierdurch wird eine schwarze Salzmasse erhalten, die das Wasser stark zurückhält und schwer trocken zu bekommen ist. Sie wird nun rohe Pottasche genannt. Durch Brennen derselben in einem eigens dazu bestimmten Calcinirofen wird das sie schwarz färbende Brandharz zerstört, und das Wasser aus ihr ausgetrieben; sie bildet nun weiße, harte und klingende Stücke.

In

In diesem Zustand wird sie calcinirte Pottasche genannt; sie hat gewöhnlich einen Stich in's Blaue, Grüne oder Perlgraue, und zieht aus der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Sie enthält nun alle in Wasser lösliche Bestandtheile der Asche eingemengt. Sie wird sogleich in hölzerne Fässer gepackt, die zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit gut verschlossen werden. Oft wird die Pottasche absichtlich mit Mehl, Sand und dergleichen verfälscht. Eine bedeutende, aber mitunter nicht absichtliche Verfälschung besteht darin, daß man sie Feuchtigkeit anziehen läßt, wo dann der Käufer Wasser für Pottasche bezahlen muß. Die Prüfungsart auf ihrem Alkaligehalt habe ich schon im I. Th. pag. 749. angegeben. - Die ausgelaugte Asche enthält noch etwas Kali in einer unlöslichen, kieselsauren Verbindung. Läßt man sie an der Luft liegen, so verwittert sie, und das Kali kann dann als kohlensaures ausgezogen werden.

1

ŝ.

£ È

E,

Ż

e.

11

ġ

占

Į.

ſ

11

3

è

4

1

Die Anwendung der Pottasche in den Gewerben ist von großer Ausdehnung. Die ausgelaugte Asche wird mit Quarzsand zu Bouteillenglas verschmolzen.

Soda (Barilla), wird die Asche von mehreren, an den Seeküsten von Frankreich, Spanien und Portugal wachsenden Arten von Salsola und Salicornia genannt. Diese Pflanzen werden dazu absichtlich gebaut, wenn sie ausgewachsen sind geschnitten, getrocknet und in 3 Fußs tiefen Gruben verbrannt, indem beständig von neuem getrocknete Pflanzen hinzugeworfen werden, bis die Asche endlich durch die Hitze zu Klumpen zusammengeschmolzen ist; diese werden nach dem Erkalten zerschlagen, und kommen dann in Gestalt von grauen, porösen, harten Massen in den Handel, die, wenn sie an kohlensaurem Natron am reichsten sind, 0,4 davon enthalten.

Varec oder Kelp nennt man die Asche verschiedener Seegewächse aus der Klasse der Algen, vorzüglich von Fucus saccharinus und vesiculosus, die gesammelt, getrocknet und verbrannt werden. Diese Asche enthält nicht mehr als 4 Proc. kohlensaures Natron, das Uebrige ist Kochsalz und etwas Jodnatrium; gleichwohl hat sich III. 78

die Verarbeitung derselben auf kohlensaures Natur is lohnend erwiesen. Bekanntlich verdanken wir diese is dustrie die Entdeckung des Jods.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Natron in är sen Pflanzen durch doppelte Zersetzung von Kochskin Innern der Pflanze entstanden; welche Chlorverbindug aber hierdurch gebildet, und wo sie hingekommen i, weiß man nicht. Die Soda wird vorzüglich in Spinien bereitet, Varec oder Kelp dagegen hauptsächlich in Holland.

# Gedruckt bei A. VV. Schade in Berlin.



