ANNALEN
DER PHARMACIE.

XIV. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols;

von *Justus Liebig.*

Vor einiger Zeit (diese Annalen Bd. V. S. 25) habe ich eine Analyse einer eigenthümlichen ätherartigen Flüssigkeit bekannt gemacht, zu welcher mich der Entdecker derselben veranlafst hatte, sie wurde von ihm zuerst unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben. Döbereiner gab zwei Methoden zu ihrer Darstellung an, nach der frühesten hatte er diesen Körper durch Destillation von Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol, und nach einer späteren durch Oxydation von Alkohol bei Mitwirkung von Platinschwarz erhalten.

Als ein Hauptkennzeichen dieser Substanz hatte Döbereiner beobachtet, dafs sie, mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, sich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwandelt, und dafs sie von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich verkohlt wird.

Die mir von Döbereiner mitgetheilte Flüssigkeit verhielt sich gegen Kali und Schwefelsäure ganz so, wie von ihm angegeben worden war; aber sie zeigte sich in meinen

Versuchen als ein Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Substanzen, von denen die eine, die flüchtigere, mit Kali sogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denselben Umständen erst bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff braun wurde und zu dem nämlichen Zersetzungsproduct Veranlassung gab.

Ich habe die letztere Flüssigkeit Acetal genannt.

Der berühmte Entdecker des Acetals theilte mir damals gleichzeitig mit, dafs sein Sauerstoffäther mit Ammoniakgas eine weifse krystallinische Verbindung bilde; ich konnte sie beim Zusammenbringen dieses Gases mit Acetal nicht erhalten. Mein ausgezeichneter Freund setzte mich nun kürzlich durch eine neue Sendung von Sauerstoffäther und durch Mittheilung einer kleinen Portion der von ihm entdeckten Ammoniakverbindung in den Stand, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Ich überzeugte mich sehr bald, dafs die in dem Sauerstoffäther enthaltene flüchtigere Substanz allein die Fähigkeit besafs, mit Ammoniak die eben erwähnte feste krystallinische Verbindung zu bilden, und dafs diese Eigenschaft einer bis jetzt unbekannten äufserst flüchtigen Materie angehört, die ich jetzt unter dem Namen *Aldehyd* näher beschreiben will.

Aldehyd.

Der Aldehyd wird aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darstellung dieser Ammoniakverbindung mufs also der des Aldehyds vorausgehen, und ich beschreibe sie aus diesem Grunde zuerst.

Der Aldehyd entsteht auf die mannigfaltigste Weise, man kann ihn aus Aether und aus Alkohol erhalten.

Die Entstehung des Aldehyds aus Aether ist ganz merkwürdig. Wenn man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken

angefüllte glühende Glasröhre treibt, so zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; man bemerkt dabei einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsproducte durch ein passendes Gefäfs, was zur Hälfte mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd in dem Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher geleitet hat, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäfses mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läfst.

Auf diesem Wege ist es zuerst gelungen, diese Verbindung rein zu erhalten; eine Quantität von 20 — 30 Grammen, die man nach diesem Verfahren in 18 — 24 Stunden darstellen konnte, gab hinreichende Mittel an die Hand, um seine hauptsächlichsten Eigenschaften auszumitteln, und nach einer näheren Kenntnifs derselben war es leicht, es in allen den Körpern aufzusuchen, in denen es als Bestand- oder Gemengtheil enthalten seyn könnte.

Durch Destillation von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure kann man das Aldehydammoniak am leichtesten und in jeder Menge erhalten. Ein Gemisch von 4 Weingeist von 80 pCt., 6 Manganhyperoxyd, 6 Schwefelsäure und 4 Wasser wird der Destillation unterworfen. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd neben Weingeist und einigen andern Producten über, auf deren nähere Untersuchung ich später zurückkommen will. Es entwickelt sich bei dieser

Destillation *Kohlensäure*, aber nicht mehr als die übergehende Flüssigkeit aufgelöst behalten kann. Der Aldehyd ist ausnehmend flüchtig, und man hat deshalb besondere Sorgfalt auf die Abkühlung zu verwenden, wenn man nicht grofsen Verlust erleiden will.

Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dies findet Statt, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade drei Theile davon ab. Das Uebergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rectificirt, so dafs man zuletzt 1½ Th. von Wasser ganz und von Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Product dieser Operationen mufs nun mit Ammoniakgas gesättigt werden; man könnte letzteres geradezu hineinleiten, aber in diesem Fall würde die vollständige Sättigung nur schwierig zu erreichen seyn, weil die Flüssigkeit bald zu einem krystallinischen Brei gestehen würde.

Es ist besser, das Destillat mit seinem doppelten Volumen Aether zu mischen und alsdann Ammoniakgas hineinzuleiten. Bei der Verbindung des Aldehyds mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, man mufs deshalb das Gemisch mit kaltem Wasser umgeben. Zwischen dem Apparate, woraus sich Ammoniak entbindet, und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, mufs man eine Sicherheitsflasche oder irgend eine Vorrichtung anbringen, wodurch dem Zurücksteigen des Aldehyds in den Ammoniak-Apparat vorgebeugt wird; denn die Absorbtion geht mit einer solchen Schnelligkeit vor sich, dafs sich ein Unfall der Art sonst nicht vermeiden läfst.

In dem Maafse nun, als die Flüssigkeit Ammoniak auf-

genommen hat, sieht man sie trüb werden und eine sehr grofse Menge von durchsichtigen farblosen Krystallen zu Boden fallen. Diese Krystalle sind Aldehydammoniak, das man zwei- bis dreimal mit reinem Aether abzuwaschen hat, um es vollkommen rein zu haben.

Man kann dieselbe Verbindung aus Alkohol erhalten, wenn man ihn im verdünnten Zustande mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung sättigt. Nachdem sich der Chlorgeruch verloren hat, destillirt man die Flüssigkeit; wenn etwa $\frac{1}{20}$ übergegangen ist, so wechselt man die Vorlage, denn was von da an kommt, ist reiner Weingeist, den man aufs Neue mit Chlor sättigen und auf die nämliche Art behandeln kann.

Das Destillat, was zuerst übergegangen ist, rectificirt man mehrmals über Chlorcalcium, bis es so weit vom Wasser befreit ist, dafs es sich mit Aether vermischen läfst. Nach der Sättigung mit Ammoniakgas erhält man daraus eine reichliche Menge Aldehydammoniak.

Diese Methode wäre nicht unvortheilhaft, wenn die Beseitigung einer aufserordentlichen Menge Chlorwasserstoffsäure, die sich dabei erzeugt, nicht unangenehm wäre.

Wenn man 1 Theil Weingeist von 80 pCt. mit 2 Th. Wasser verdünnt, auf die eben beschriebene Weise mit Chlor zerlegt, so erhält man aufser Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure kein anderes Product, namentlich keine Chlorverbindung.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine sehr reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Wenn man ein Gemisch von 3 Th. Weingeist von 80 pCt. und 2 Th. Salpetersäure von 1,25 der Destillation unterwirft und das Product derselben im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine grofse Ausbeute an Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet.

Wenn man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rectification von der Säure befreit, und das Rectificat mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich, wie Döbereiner beschrieben hat, das aldehydhaltige Acetal in Gestalt einer oben aufschwimmenden ätherartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniakgas gesättigt, sehr schöne und wohlausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak; ich habe schon erwähnt, dafs diese Verbindung auf die eben beschriebene Art vor drei Jahren von Döbereiner zuerst erhalten worden ist.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht: Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Schwefelsäure, welche man mit 4 Th. Wasser vorher verdünnt hat.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden. *)

Das Product der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd. Man bringt ihn mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken in eine trockene Retorte und rectificirt im Wasserbade. Man hat beim Zusammenbringen des Aldehyds

*) Die Condensation und Destillation des Aldehyds läfst sich seiner Flüchtigkeit wegen in den gewöhnlichen Destillirgeräthschaften ohne grofsen Verlust nicht ausführen; ich will in dem nächsten Hefte dieser Annalen einen einfachen und bequemen Destillirapparat beschreiben, welcher seit sechs Jahren in dem hiesigen Laboratorium im Gebrauch ist und der bei den meisten Destillationen vortreffliche Dienste leistet.

mit Chlorcalcium auf äufsere Abkühlung bedacht zu nehmen, weil die durch Verbindung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme hinreicht, um den abgeschiedenen Aldehyd in's Kochen zu bringen und einen Theil davon zu verflüchtigen.

Man erhält völlig reinen Aldehyd, wenn das Rectificat zum zweitenmal über gepulvertes Chlorcalcium im Wasserbade destillirt wird. Bei dieser zweiten Destillation ist aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Reiner Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle, sehr leichtflüssige Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, er siedet bei 21,8° C., und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen, er erzeugt eine Art Brustkrampf.

Mit Wasser ist er in jedem Verhältnifs unter Erwärmung mischbar; versetzt man dieses Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd in Gestalt einer oben aufschwimmenden klaren Schicht von dem Wasser wieder ab; gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, durch Schütteln mit Wasser kann er von dem Aether nicht getrennt werden. Durch seine Verbindung mit Wasser und Alkohol wird seine Flüchtigkeit sehr vermindert. Die Auflösungen des Aldehyds in Wasser, Alkohol oder Aether haben nicht die geringsten Wirkungen auf Pflanzenfarben.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäfse aufbewahrt, absorbirt er Sauerstoffgas und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, ganz besonders schnell geschieht dies bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäfs, so bemerkt man augenblicklich den durchdringenden

Geruch der Essigsäure. Er löst Schwefel, Phosphor und Iod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentwickelung und Erzeugung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Der Aldehyd wird dadurch, wie es scheint, in Chloral und Bromal verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwickelung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird er augenblicklich dunkelbraun, sodann schwarz und dick.

Sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd ist charakteristisch.

Erwärmt man wässerigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe, nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Materie ab, welche sich in lange Fäden ziehen läfst; ich will diese Substanz Aldehydharz nennen, obwohl der Name *Harz* vielleicht wenig passend ist.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird dieses theilweise sogleich reducirt; diese Reduction ist mit einer besonderen Erscheinung begleitet: das wiederhergestellte Metall überzieht nämlich die Glasröhre, worin der Versuch am besten angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden Ueberzug, und dies beweist, dafs hierbei keine Art von Gasentwickelung stattfindet, die man überdies auch nicht bemerkt. Nachdem die Reduction vor sich gegangen ist, hat man in der wässerigen Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduction des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läfst. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, dafs alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der näm-

lichen Flüssigkeit, also mit dem neuentstandenen Barytsalz aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwickelung vollständig zu Metall reducirt; wird diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich bald eine Menge blätteriger glänzender Krystalle von essigsaurem Silberoxyd, und aufser Essigsäure bemerkt man hierbei kein anderes Product. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz die nämlichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man wässerigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduction des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Ich habe noch einer besonderen Veränderung zu erwähnen, deren, unter Umständen, die mir bis jetzt unbekannt sind, der Aldehyd unterliegt; ich habe nämlich gesehen, dafs in den Gefäfsen, worin er aufbewahrt wird, und zwar in dem Aldehyd selbst, sich lange, klare, durchsichtige Krystalle in 4seitigen Prismen bilden, welche sich eine Zeitlang beständig vermehren, so dafs die Flüssigkeit zuletzt mit einem Netzwerk von feinen Krystallen angefüllt ist. Diese Krystalle sind wenig flüchtig, sie schmelzen noch nicht bei 100°, bei höherer Temperatur sublimiren sie vollständig in weifsen durchsichtigen, sehr glänzenden Nadeln; die Krystalle sind ziemlich hart und lassen sich leicht in Pulver verwandeln, sie sind brennbar und geruchlos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig oder unauflöslich. Ich habe einige Tropfen

des Aldehyds, worin sie sich zu bilden anfingen, in eine graduirte Röhre mit Sauerstoffgas gebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nach 3—4 Tagen war die Röhre inwendig mit feinen Krystallen bedeckt, und das Volumen des Sauerstoffgases hatte beträchtlich abgenommen. Hiernach scheint der Einfluſs des Sauerstoffs bei ihrer Bildung nicht zu verkennen seyn, ich bin aber durch eine andere Beobachtung wieder zweifelhaft geworden. Eine groſse Quantität Aldehyd wurde, um es ohne Verlust aufbewahren zu können, in 6 weite, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhren vertheilt und die Röhren zugeschmolzen. Von diesen 6 Röhren sind 5 vollkommen unverändert geblieben, in einer einzigen hat sich nach 8 Tagen, und zwar über Nacht, ein Netzwerk von Krystallen gebildet, die sich nach ihrer Bildung nicht weiter vermehrt haben. Ich bin im Zweifel darüber, ob der Aldehyd, der in der bezeichneten Röhre enthalten war, das bei seiner Rectification zuerst oder zuletzt Uebergegangene gewesen ist; jedenfalls ist in dem Aldehyd, nachdem sich diese Krystalle gebildet haben, ein Gehalt einer andern weniger flüchtigen Flüssigkeit, die eine groſse Aehnlichkeit mit Acetal besitzt, bemerkbar.

Die Analyse des Aldehyds lieſs sich auf die gewöhnliche Art ohne Schwierigkeit bewerkstelligen; doch ist es bei seiner groſsen Flüchtigkeit schwer, einen kleinen Verlust bei dem Einbringen in die Verbrennungsröhre zu vermeiden, da die Glaskügelchen nicht zugeschmolzen, sondern offen mit dem Kupferoxyd geschichtet werden muſsten; es ist übrigens keine der bekannten Vorsichtsmaſsregeln vernachlässigt worden.

I. 0,3238 Grm. lieferten 0,260 Wasser u. 0,630 Kohlensäure
II. 0,3355 » » 0,272 » » 0,663 »
III. 0,420 » » 0,340 » » 0,831 »

Diese Analysen geben für 100 Theile Aldehyd:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,798	54,6423	54,711
Wasserstoff	8,956	9,0081	8,991
Sauerstoff	37,245	36,3506	36,198

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100
4 At. Kohlenstoff	305,748	55,024
8 » Wasserstoff	49,918	8,983
2 » Sauerstoff	200,000	35,993
1 At. Aldehyd	555,666	

Als Controle zu dieser Analyse habe ich das spec. Gewicht des Aldehyddampfes nach der Methode von Dumas, welche eben so bequem als leicht auszuführen ist, bestimmt. Der Ballon mit Aldehyd wurde in einen grofsen Behälter mit warmem Wasser gebracht, in welchem sich die Temperatur während der Dauer des Versuchs nicht merklich änderte.

Gewicht des Ballons mit trockener Luft	48,332 Grm.
Gewicht des Ballons mit Aldehyddampf	48,471
Rauminhalt des Ballons	289,5 C. C.
Temperatur der Luft	12,8°
Temperatur der Dampfes	53,5°
Barometerstand	27″ 9‴,3

Spec. Gewicht des Aldehyddampfes 1,532.

Daraus geht denn hervor, dafs in 1 Vol. Aldehyddampf bei 0° und 28″ B. enthalten ist:

1 Vol. Kohlenstoff	0,84279
2 » Wasserstoff	0,13760
½ » Sauerstoff	0,55130
1 Vol. Aldehyddampf	1,53169

Man wird leicht bemerken, dafs der Aldehyd die nämliche Zusammensetzung besitzt, wie der Essigäther, nur ist das spec. Gewicht seines Dampfes um die Hälfte kleiner. Das

Atomgewicht des Aldehyds ist, wie man in dem Folgenden sehen wird, aus seiner Ammoniakverbindung abgeleitet.

Aldehydammoniak.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in dem Vorhergehenden beschrieben worden; man erhält sie direct, wenn man Ammoniakgas in reinen Aldehyd leitet, beide verbinden sich sogleich und unter Erwärmung zu einer festen weifsen krystallinischen Masse.

Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder, deren Endkantenwinkel ohngefähr 85° beträgt und die an den Endkanten häufig durch die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders gerade abgestumpft vorkommen *). Die Krystalle sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von der Härte des Rohrzuckers, so dafs sie sich in Pulver zerreiben lassen; sie besitzen einen eigenthümlichen ammoniakalischen terpentinähnlichen Geruch, sie sind flüchtig, leicht entzündlich; sie schmelzen bei 70—80° und destilliren bei 100° unverändert; ihr Dampf röthet Curcuma, und ihre Auflösung in Wasser reagirt alkalisch; durch Säuren, selbst durch Essigsäure werden sie zerlegt, es entsteht ein Ammoniaksalz unter Freiwerden von Aldehyd; sie lösen sich in jeder Menge in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf, und sind in Aether schwerlöslich. An der Luft, besonders im Lichte, werden die Krystalle gelb und nehmen einen Geruch nach verbrannten Thierstoffen an. Wird die gelbgewordene Verbindung im Wasserbade destillirt, so geht blendendweifses Aldehydammoniak über und es bleibt ein

*) Herr Prof. Gust. Rose, welcher die Güte hatte, sich der Bestimmung der Krystalle zu unterziehen, konnte sie nicht genauer geben, weil die übersandten Krystalle durch Verdunstung ihren Glanz verloren und die Flächen sich abgerundet hatten.

brauner, in Wasser löslicher Rückstand, worin essigsaures Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthalten ist.

Besonders schöne und grofse Krystalle von Aldehydammoniak erhält man, wenn ihre concentrirte Auflösung in Alkohol mit Aether vermischt und ruhig stehen gelassen wird; auch wenn man diese Verbindung in Acetal oder Essigäther in der Wärme auflöst und langsam erkalten läfst.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Aldehydammoniak ähnlich wie der Aldehyd. Mit Wasser und Silberoxyd erwärmt entwickelt sich Aldehyd, was sich entzünden läfst, und Ammoniak, das man an seinen Reactionen leicht erkennt; ein Theil des Silberoxyds wird unter den früher beschriebenen Erscheinungen reducirt, und die Flüssigkeit enthält, nach Beendigung aller Reaction, neben freiem Ammoniak ein Silbersalz, vollkommen identisch mit dem früher erwähnten. Setzt man Baryt zu und erwärmt die Flüssigkeit, so wird das niedergefallene Silberoxyd gänzlich reducirt, und nach Entfernung des Ammoniaks durch Verdampfen und des überschüssigen Baryts durch Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, hat man in der Auflösung reinen essigsauren Baryt.

Die Analyse des Aldehydammoniaks gab folgende Resultate:

I. 0,400 Aldehydammoniak lieferten 0,413 Wasser und 0,567 Kohlensäure.

II. 0,600 Aldehydammoniak lieferten 0,618 Wasser und 0,856 Kohlensäure.

III. 0,500 Aldehydammoniak lieferten 0,515 Wasser und 0,716 Kohlensäure.

0,1425 gaben bei 17,8° und 27″ 9,5‴ 136 C.C. Gas.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,8173	39,8465	39,679
Wasserstoff	11,4722	11,4444	11,444
Stickstoff	23,0081	23,0141	22,970
Sauerstoff	~~25,7924~~ 25,70, 21	25,6950	25,907

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

				in 100
4	Atome	Kohlenstoff	305,750	39,7004
14	»	Wasserstoff	87,357	11,3428
2	»	Stickstoff	177,036	22,9874
2	»	Sauerstoff	200,000	25,9694
1	At.	Aldehydammoniak	770,143	

oder

				in 100
1	At.	Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$ 555,666	72,15
2	»	Ammoniak	$2 N H_3$ 214,474	27,85
1	At.	Aldehydammoniak	770,140	

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Aldehydammoniak mit einer gleichfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein blendendweifser, sehr feinkörniger Niederschlag, welcher leicht in Wasser, aber schwerlöslich in Alkohol ist, und den man mithin durch Waschen mit Weingeist rein erhalten kann.

Wenn man die Auflösung des wohlausgewaschenen Niederschlags schwach erwärmt, so erfolgt, unter Freiwerden von Aldehyd, Reduction von einem Theil des Silberoxyds; erhitzt man die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, vermischt man sie mit Kalk, so entwickelt sich Ammoniak. Der Niederschlag enthält demnach Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd.

0,367	Th.	hinterliefsen	0,153	metallisches	Silber
0,301	»	»	0,126	»	»
0,231	»	»	0,097	»	»
100	»	»	41,77	»	»

I. 0,4068 der Silberverbindung lieferten 0,156 Wasser und 0,281 Kohlensäure.

II. 0,348 der Silberverbindung lieferten 0,127 Wasser und 0,239 Kohlensäure.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	19,098	18,990
Stickstoff		
Wasserstoff	4,260	4,155
Silber	41,777	41,777
Sauerstoff		

Ich habe vergebens versucht, nach irgend einer der bekannten Methoden den Stickstoff dieser Verbindung zu bestimmen; die Bildung von Stickstoffoxydgas konnte nie vermieden werden.

Aus dem Silbergehalt berechnet ergibt sich als Atomgewicht dieser Verbindung die Zahl 6468,...., und aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen geht hervor, dafs

16 At. Kohlenstoff und 44 At. Wasserstoff auf
2 At. Silberoxyd

darin enthalten sind. Der Kohlenstoffgehalt entspricht 4 At. Aldehyd.

Ueber die Producte, welche die Bildung des Aldehyds bei seiner Darstellung aus Aether begleiten.

Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dafs Aetherdämpfe, durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, vollständig, ohne Absatz von Kohle, in Aldehyd, in Wasser und in

ein brennbares Gas zerlegt werden. Ich habe dieses Gas einigen Versuchen unterworfen, in der Absicht, um über diese Zersetzung Aufschluſs zu erhalten.

Das Gas brennt angezündet mit leuchtender Flamme, es ist von Aetherdampf begleitet, von dem es leicht befreit werden kann, wenn man es durch concentrirte Schwefelsäure streichen läſst.

Die Schwefelsäure absorbirt den Aetherdampf vollkommen, man kann sich ihrer in allen Fällen mit Zuversicht bedienen, wo es sich darum handelt, Aetherdampf von einem Gase zu trennen, was von der Säure keine Aenderung erleidet; man kann sich von der Begierde, mit welcher der Aetherdampf absorbirt wird, leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Bringt man nämlich einige Tropfen Aether in die Leere eines Barometers, so fällt, indem er verdampft, je nach der Temperatur der Umgebung, das Quecksilber um 15—16 Zoll herab. Wird nun jetzt in diesen lediglich mit Aetherdampf angefüllten Raum etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht, so nimmt das Quecksilber augenblicklich seinen früheren Standpunkt wieder ein.

Da das brennbare Gas aufser Wasserstoff und Kohlenstoff keinen andern Bestandtheil enthalten konnte, so war die Analyse desselben sehr leicht. Von Wasser und Aetherdampf auf die angegebene Weise befreit, lieſs man es über glühendes Kupferoxyd streichen und sammelte die Producte wie gewöhnlich.

Man erhielt auf 0,905 Grm. Kohlensäure 0,489 Wasser oder auf 0,250 Kohlenstoff 0,05433 Wasserstoff, entsprechend in 100 Theilen:

82,3 Kohlenstoff
17,6 Wasserstoff

100

Der Kohlenstoff dieses Gases verhält sich zu seinem Wasserstoff, den Atomen nach, wie 2 : 5 oder wie 4 : 10. Dieses Verhältnifs ist das nämliche wie im Aether.

Wird dieses Gas mit Chlor zusammengebracht, so erleidet es im Dunkeln nach einigen Stunden eine Verdichtung, im Sonnenlicht entsteht augenblicklich eine Explosion.

Das Verhalten zu dem Chlor war nicht geeignet, Aufschlufs über die Frage zu geben, ob dieses Gas eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung oder ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Grubengas ist, aber sein Verhalten zu Antimonsuperchlorid entschied sehr bald zu Gunsten der letzteren Meinung.

Das Antimonsuperchlorid *) ist ein vortreffliches Mittel, um ölbildendes Gas vollständig von andern Gasarten zu trennen, welche davon keine Veränderung erleiden; man kann es als flüssiges Chlor betrachten, was bei weitem leichter und bequemer zu handhaben und energischer in seinen Wirkungen ist, als das gasförmige.

Das oben erwähnte Kohlenwasserstoffgas liefs man zuerst durch einen Kaliapparat, der mit Kalilauge, sodann durch einen zweiten gröfseren, der mit concentrirter Schwefelsäure, und zuletzt durch einen dritten streichen, der mit Antimonsuperchlorid angefüllt war. In dem letzteren wurden $^3/_4$ von seinem Volumen augenblicklich absorbirt (nämlich von 4 Gas-

*) Das Antimonsuperchlorid erhält man bekanntlich, wenn man Antimon in trockenem Chlorgas verbrennt. Bequemer kann man es in jeder beliebigen Menge erhalten, wenn man durch gewöhnliche Spiesglanzbutter, die man bis zum Schmelzen vorher gelinde erwärmt hat, Chlorgas streichen läfst; es wird in aufserordentlich grofser Menge aufgenommen. Die Spiesglanzbutter wird immer flüssiger, zuletzt mufs man äufsere Abkühlung anwenden.

blasen 3). Nachdem dieser Versuch zwei Stunden lang fortgesetzt worden war, destillirte man von dem Antimonsuperchlorid eine gewisse Portion ab, und man erhielt beim Vermischen desselben mit Wasser eine reichliche Portion Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Das von dem Antimonsuperchlorid nicht absorbirte Gas verhielt sich völlig wie Grubengas.

Bei der Zersetzung der Aetherdämpfe durch eine nicht sehr hohe Temperatur erhält man mithin:

1 At. Aldehyd	C_4	H_8 O_2
6 » ölbildendes Gas	C_6	H_{12}
2 » Grubengas	C_2	H_8
1 » Wasser		H_2 O
3 At. Aether	C_{12}	H_{30} O_3 =

$= 3 (C_4 H_{10} O)$.

Es versteht sich von selbst, dafs bei höheren Temperaturen die Menge des Grubengases wächst, indem das ölbildende Gas in diesem Fall unter Absatz von Kohle zerlegt wird.

Ich darf bei dieser Gelegenheit die Meinung einiger Chemiker nicht unberührt lassen, welche eine Zersetzbarkeit des ölbildenden Gases durch Schwefelsäure voraussetzen; ich habe in einer früheren Arbeit zu beweisen gesucht, dafs das ölbildende Gas mit Schwefelsäure keine besondere Art von Verbindung einzugehen vermag, dafs es sich gegen diese Flüssigkeit ähnlich wie andere Gasarten verhält, und um mir ein zu diesen Versuchen geeignetes Gas zu verschaffen, habe ich es vor seiner Anwendung durch concentrirte Schwefelsäure streichen lassen, hauptsächlich um es von dem begleitenden Aetherdampf zu befreien. Man hat mir eingeworfen, dafs es noch in Frage stehe, ob das ölbildende Gas in diesem Versuch durch die Schwefelsäure nicht eine Veränderung erlitten

habe. Wenn man sich nun erinnert, dafs das ölbildende Gas im Moment seines Freiwerdens mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure und zwar bei einer ziemlich hohen Temperatur in Berührung kommt, so wird man eine Zersetzung des Gases durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrscheinlich finden. Ich habe Herrn Regnault bei seinen Versuchen über das Oel des ölbildenden Gases (S. 22 ff. dieses Bandes der Annalen) veranlafst, das ölbildende Gas zu analysiren, nachdem es durch Kalilauge und durch einen mit concentrirter Schwefelsäure angefüllten Apparat geleitet worden war. Durch glühendes Kupferoxyd verbrannt erhielt er Wasser und Kohlensäure, genau in dem Verhältnifs der bekannten Zusammensetzung dieses Gases.

Die Bildung des Oels in dem oben beschriebenen Versuch mit Antimonchlorid ist ein anderer directer Beweis, dafs das ölbildende Gas weder mit Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, noch davon im geringsten verändert wird.

Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure und Hyperoxyden auf Alkohol.

Wenn man Braunstein und Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol destillirt, so ist Aldehyd dasjenige Product, welches zuerst und in gröfster Menge gebildet wird. Gleich von Anfang an bemerkt man eine schwache Entwickelung von Kohlensäure, die Flüssigkeit, welche übergeht, ist vollständig damit gesättigt. In dem Verlauf der Destillation bemerkt man aber neben dem erstickenden Geruch des Aldehyds einen sehr angenehmen nach Essigäther und Arrak, und wenn man bei diesem Zeitpunkt das Destillat mit Wasser mischt, so wird eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Zu Ende der Destillation reagirt das Uebergehende sauer.

Man kann die ätherartige Flüssigkeit leicht und in Menge erhalten, wenn man bei den Rectificationen des Destillats über Chlorcalcium das zuletzt Uebergehende für sich sammelt und durch Schütteln mit Wasser von dem beigemischten Weingeist zu befreien sucht. Digerirt man die Flüssigkeit nun einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt mit der Vorsicht, das zuerst übergehende Aldehydhaltige besonders aufzufangen, so hat man sie ziemlich rein.

Sie besitzt einen angenehmen, dem Essig- und Ameisenäther ähnlichen Geruch; ihr Siedpunkt ist anfänglich 65°, er steigt zuletzt bis auf 70°.

Durch die Verbrennung derselben mit Kupferoxyd wurde I. von 0,354 Grm. erhalten 0,354 Wasser und 0,743 Kohlensäure.

Eine andere Portion wurde, um sie von beigemischtem Aldehyd zu befreien, mit Ammoniakgas gesättigt, sodann mit Wasser so lange geschüttelt, bis keine Reaction auf Curcumapapier mehr bemerkbar war, und über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Von diesem II. lieferten 0,608 Grm. 1,232 Kohlensäure und 0,547 Wasser. In 100 hat man erhalten:

	von I.	von II.
Kohlenstoff	55,227	55,87
Wasserstoff	10,573	10,00
Sauerstoff	34,200	34,13

Diese Analysen stimmen bis auf 1 pCt. in dem Wassergehalt mit der Zusammensetzung des Essigäthers überein.

Ich habe diesen Aether einige Tage lang mit Kalilauge digerirt, wodurch er bis auf wenige Tropfen verschwand, die ganz den Geruch des gewöhnlichen Schwefeläthers besafsen; von diesem rührt wahrscheinlich der Ueberschufs in dem Wasserstoffgehalte der angegebenen Analysen her. Die Kalilauge hatte sich in diesem Versuch durchaus nicht braun gefärbt,

was beweist, dafs kein Acetal vorhanden war. Das Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist von 80 pCt. ausgezogen. Der Weingeist löste eine beträchtliche Menge eines leicht zerfliefslichen Salzes auf, welches in allen seinen Reactionen sich als ein Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Kali zu erkennen gab.

Wurde die Auflösung davon mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vermischt, so erstarrte sie sogleich zu einer krystallinischen glimmerartigen Masse, welche bei dem Erhitzen unter *Aufbrausen* schwarz wurde, eine gewisse Portion Metall fallen liefs, und davon abfiltrirt beim Erkalten eine reichliche Menge Krystalle von essigsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul gab.

Zu Ende der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure geht eine schwach saure Flüssigkeit über, sie ist von C. und L. Gmelin untersucht worden, beide fanden, dafs es ein Gemenge ist von Ameisensäure mit Essigsäure; ich habe bei Behandlung derselben mit Bleioxyd eine Flüssigkeit erhalten, welche stark basisch reagirte, ohne Zweifel von basisch essigsaurem Bleioxyd, was sich gebildet hatte; nach Sättigung derselben mit Kohlensäure und Abdampfen bildeten sich die leicht erkennbaren glänzenden Nadeln des ameisensauren Bleioxyds; und durch Behandlung der Mutterlauge mit Alkohol konnte essigsaures Bleioxyd davon getrennt werden.

Der Unterschied in den Beobachtungen Döbereiner's und der genannten Chemiker liegt darin, dafs ersterer zu seinen Versuchen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sich der zuerst übergehenden geistigen, stark aldehydhaltigen Flüssigkeit bediente, die übrigens nicht sauer reagirt. Die Menge von Ameisensäure und Essigsäure, die bei diesem Verfahren

gebildet werden, beträgt noch nicht $^1/_{120}$ des angewandten Weingeistes; eine bei weitem gröfsere Portion dieser Säuren ist als Essigäther, der die gröfste Menge ausmacht, und als Ameisenäther dem Destillate beigemischt.

Die Producte der Oxydation des Alkohols durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure sind demnach:

Kohlensäure
Ameisensäure
Ameisenäther
Essigsäure
Essigäther
Aldehyd
Spuren von Aether.

Ich bemerke ausdrücklich, dafs das Acetal unter den Producten der Oxydation des Weingeistes durch Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden konnte; alle Beobachtungen schienen zu beweisen, dafs es hierbei nicht gebildet wird.

Das Verhalten der Salpetersäure gegen Weingeist kann von dem des Braunsteins und der Schwefelsäure nicht verschieden seyn, abgesehen von den Producten, welche durch die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aether oder durch die totale Zersetzung dieser Säure gebildet werden. Essigsäure ist eins dieser constanten Zersetzungsproducte, und neben Kohlensäure tritt hierbei stets die andere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, die Kleesäure, auf; Ameisensäure hat man darunter noch nicht bemerkt, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, dafs sie hierbei ebenfalls gebildet wird. Man weifs, dafs durch Destillation von Stärke mit verdünnter Salpetersäure eine reichliche Menge Ameisensäure erzeugt wird.

Andere organische Verbindungen werden sich gegen oxydirende Substanzen ähnlich verhalten, immer wird sich die

erste Wirkung auf das oxydabelste Element, auf den Wasserstoff erstrecken, und man kann einer ganzen Reihe von interessanten neuen Verbindungen entgegensehen; Essiggeist und Holzgeist geben, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, eine ähnliche Reihe von Producten wie der Weingeist, aber ihre nähere Untersuchung mufs andern überlassen bleiben.

Ueber die Producte der Oxydation des Weingeistes bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Wenn man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glasglocke über einer Schale mit Weingeist mehrere Uhrgläser von angefeuchtetem Platinschwarz vertheilt, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Weingeist sauer geworden; neben Essigsäure haben sich hierbei noch einige andere Producte gebildet, von denen Acetal und Aldehyd die bekanntesten sind.

Wird die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt der Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorcalcium gesättigt, so scheidet sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von drei Substanzen ist, nämlich von Essigäther, von Acetal und von Aldehyd.

Unterwirft man sie der Destillation, so fängt sie bei 54° an zu sieden, und gegen Ende derselben steigt der Siedpunkt bis auf 94°.

Destillirt man die Hälfte ab, so gibt das zuerst Uebergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak, während sich in dem zuletzt Uebergehenden beim Sättigen mit demselben Gas keine Spur dieser Verbindung zeigt. Daraus ergibt sich denn offenbar, dafs man es hier nicht mit einer bestimmten chemischen Verbindung, sondern mit einem blofsen Gemenge von ungleich flüch-

tigen Substanzen zu thun hat. Die Abscheidung des Aldehyds ist sehr leicht, aber die vollkommene Trennung des Essigäthers von dem Acetal ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden.

Von dem Vorhandenseyn des Essigäthers kann man sich leicht durch die Bildung von essigsaurem Alkali überzeugen, wenn man die minder flüchtige, von Aldehyd befreite Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak einige Tage in Berührung läfst. Kali kann man bei diesem Versuch nicht anwenden, weil durch seine Einwirkung auf das beigemischte Acetal andere Zersetzungsproducte entstehen, namentlich wird, bei Zutritt der Luft, Aldehydharz gebildet.

Digerirt man die ätherartige Flüssigkeit mit Chlorcalcium, so sieht man nach Entfernung von allem Weingeist und Wasser einen weifsen pulverigen Niederschlag entstehen, der ohne Zweifel nichts anders als die Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium ist, die ich früher beschrieben habe.

Durch Mittheilung einer beträchtlichen Quantität der rohen ätherartigen Flüssigkeit hat mich Döbereiner in den Stand gesetzt, die Analyse des Acetals zu wiederholen. Es wurde dazu stets die Flüssigkeit angewendet, welche bei den zahlreichen Rectificationen über Chlorcalcium im Wasserbade bei 94° bis 95° überging. Das Acetal der zweiten Analyse war durch Sättigen mit Ammoniakgas und Waschen mit Wasser von Aldehyd befreit worden.

I. 0,468 lieferten 0,459 Wasser und 0,983 Kohlensäure
II. 0,4696 » 0,493 » » 1,012 »

Diese Analysen geben für 100 Th. Acetal:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,067	59,588
Wasserstoff	10,890	11,664
Sauerstoff	31,043	28,748

Das Mittel meiner früheren Analysen stimmt mit diesen Resultaten vollkommen überein. Ich habe damals die Formel $C_8 H_{18} O_3$ als den Ausdruck der theoretischen Zusammensetzung daraus entwickelt, sie gibt für 100 Theile:

Kohlenstoff	59,72
Wasserstoff	10,97
Sauerstoff	29,31

Man kann darnach das Acetal als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. Aldehyd, oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Wasser betrachten. Man erhält nämlich:

1 At. Aether	=	4C + 10H + O
1 » Aldehyd	=	4C + 8H + 2O
1 At. Acetal	=	8C + 18H + 3O

oder

2 At. Aldehyd	=	8C + 16H + 2O
1 » Wasser	=	2H + O
	=	8C + 18H + 3O

Bei einigen Rectificationen des Acetals über Chlorcalcium wurde, nachdem im Wasserbade nichts mehr überging, durch Anwendung von freiem Feuer noch eine sehr geringe Quantität Flüssigkeit erhalten, die man ebenfalls der Analyse unterwarf. Man erhielt von

I. 0,3305 Grm. 0,348 Wasser und 0,723 Kohlensäure
II. 0,4548 » 0,480 » » 0,995 »

Für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,489	60,4939
Wasserstoff	11,699	11,7265
Sauerstoff	27,811	27,7794

Auch auf diese Analysen läfst sich keine Formel mit gröfserer Wahrscheinlichkeit anwenden, als wie die oben angegebene.

peteräther, schwerer Salzäther etc., werden beim Erhitzen mit Kali dunkelbraun und lassen beim Verdünnen mit Wasser oder durch Zusatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen.

Wenn man das Destillat von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure, mit Kali nach und nach bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine Menge Aldehydharz nieder, welches mit Wasser gekocht zusammenbackt, dunkelbraun, beinahe schwarz, beim Erkalten hart wird und beim Reiben ein hellbraunes Pulver gibt. Dieses Pulver löst sich beim Auswaschen mit Wasser fortwährend mit dunkelbrauner Farbe auf.

Wird es anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und später bei der Siedhitze des Wassers getrocknet, so bemerkt man stets einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, dafs es sich bei dieser Temperatur von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortglimmt.

Beim trocknen Erhitzen brennt es wie Harz und hinterläfst eine glänzende Kohle, die sich schwer einäschern läfst. Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab in 100 Theilen:

Kohlenstoff	65,6782
Wasserstoff	7,0835
Sauerstoff	27,2382

Ich gestehe übrigens, dafs diese Analyse der Mittheilung kaum werth ist, denn ich habe allen Grund, in diesem Harz einen Gehalt an Kali vorauszusetzen.

Wird das Aldehydharz aus seiner alkalischen wässerigen oder weingeistigen Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, so hat es seine Auflöslichkeit beim Auswaschen gänzlich verloren, es ist aber alsdann in Alkohol und Aether nicht mehr vollkommen löslich.

Das mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Aldehydharz wurde mit Alkohol digerirt, die dunkelbraune Auflösung unter

Zusatz von Wasser bis zur Entfernung alles Weingeistes gekocht, und das anscheinend reine Harz bei 100° im luftleeren Raum getrocknet. Bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd wurden von 0,3265 erhalten 0,227 Wasser und 0,866 Kohlensäure; entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff	73,3405
Wasserstoff	7,7590
Sauerstoff	18,9005

Das Kali, was zur Bildung des Harzes gedient hat, ist zum Theil an eine sehr geringe Menge einer organischen Säure gebunden, deren Salze mit alkalischen Basen beim Abdampfen braun werden, und welche die Eigenschaft besitzen, Quecksilber- und Silbersalze beim Erwärmen ohne Aufbrausen zu reduciren.

Aldehydsäure.

In seinen Versuchen über die Lampe ohne Flamme hat H. Davy bei der Anwendung von Weingeist und Aether die Bildung einer stechend sauren, die Augen empfindlich schmerzenden Substanz bemerkt, über welche Faraday einige Versuche angestellt hat, aus denen die Existenz einer eigenthümlichen Säure erschlossen werden konnte. Daniell und Phillipps haben sich später mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigt.

Ich will die Eigenthümlichkeiten dieser Säure, so weit sie diese Beobachter kennen gelehrt haben, mit einigen Worten näher berühren.

Die Aether- oder Lampensäure, so wie sie Daniell durch Condensation des Products erhielt, was sich durch Oxydation der Aetherdämpfe in der Glühlampe bildet, ist farblos, ihr Geruch ist stechend, ihre Dämpfe greifen die Respirationsorgane an. Wenn man sie in einem Destillationsapparat erhitzt, so geht eine nichtsaure, brennbare, stechend

und erstickend riechende Flüssigkeit über, von welcher D. bemerkt, dafs es kein Aether gewesen ist, wahrscheinlich, weil sie sich mit Wasser mischen liefs. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs diese Substanz nichts anders war als Aldehyd.

Die Wirkung der Lampensäure auf Silber- und Quecksilberoxyd und auf die Salze dieser beiden Metalloxyde unterscheidet sie von jeder andern Säure.

Mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt entsteht eine Trübung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bläulich und die Glasröhre mit metallischem Silber überzogen; auf dieselbe Weise verhält sich diese Säure gegen eine Gold- und Platinauflösung, wobei die Glasröhren mit einer spiegelnden Haut von Gold oder Platin überzogen werden.

Silberoxyd löst sich in Lampensäure auf, die Auflösung wird beim Erhitzen unter Reduction des Silbers zersetzt.

Salpetersaures Quecksilber mit Lampensäure erwärmt, wird sogleich zerlegt, es entsteht ein Metallregen und es sammeln sich schnell glänzende Quecksilberkugeln.

Rothes Quecksilberoxyd wird von der Lampensäure aufgelöst und beim Erwärmen in ein weifses krystallinisch-glimmerartiges Salz unter Abscheidung von Metall verwandelt. Das weifse Salz ist essigsaures Quecksilberoxydul.

Die Säure gibt mit Baryt neutralisirt ein Salz, welches beim Abdampfen sich färbt; wird die Säure aus diesem Salz mit Schwefelsäure wieder abgeschieden, so findet man ihre reducirenden Eigenschaften unverändert. Das Barytsalz ist schwierig zu krystallisiren und in feuchter Luft zerfliefslich; es verhält sich in seinen Eigenschaften gegen Silber- und Quecksilbersalze wie die reine Säure.

Beim Erhitzen von lampensaurem Kupferoxyd schlägt sich Metall nieder.

Die Säure wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Daniell erklärt die Lampensäure für Essigsäure, verbunden mit einer fremden, mächtig desoxydirenden Materie.

Aus der Analyse des Baryt- und Natronsalzes ergab sich als Atomgewicht derselben die Zahl 640 und 624,7.

Aus diesen Versuchen erhellt:

1) dafs die Lampensäure Quecksilber- und Silbersalze *ohne Aufbrausen* reducirt;
2) dafs sie hierbei in Essigsäure verwandelt wird;
3) dafs ihr Atomgewicht das nämliche wie das der Essigsäure oder sehr nahe dasselbe ist.

Ich glaube nun mit einer der Gewifsheit sehr nahen Wahrscheinlichkeit schliefsen zu können, dafs die sogenannte Lampensäure mit der Säure identisch ist, welche durch die Einwirkung von Aldehyd auf Silberoxyd gebildet wird.

Ich habe erwähnt, dafs beim Erwärmen von Silberoxyd mit wässerigem Aldehyd unter Reduction von Silberoxyd ein auflösliches Silbersalz entsteht, welches kein essigsaures Silberoxyd ist und ohne Abscheidung von Metall nicht abgedampft werden kann; ich habe ferner erwähnt, dafs dieses Silbersalz mit Barytwasser vermischt unter Abscheidung von Silberoxyd zerlegt wird, und dafs reiner essigsaurer Baryt und sonst kein anderes Product gebildet wird, wenn man das niedergeschlagene Silberoxyd mit dem entstandenen Barytsalz erwärmt. Das Silberoxyd wird hierbei vollständig reducirt.

Der weifse Niederschlag, den man durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von Aldehydammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält und welcher neutrales salpetersaures Ammoniak, Aldehyd und 2 Atome Silberoxyd enthält, wird beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die Auflösung reagirt nicht sauer, sie enthält salpetersaures Ammoniak und das nämliche Silbersalz, was beim Erwärmen von Silberoxyd mit Aldehyd gebildet wird. Ich habe die Menge von Sauerstoff aus der

Quantität von reducirtem Metall zu bestimmen gesucht, welche hierbei von einer gewissen Portion Aldehyd aufgenommen wird.

0,434 dieses Silberniederschlags mit Wasser erwärmt gaben 0,093 metallisches Silber.

Die nämliche Portion dieses Niederschlags enthält aber 0,182 metallisches Silber, und es ergibt sich daraus, dafs die Hälfte des Silberoxyds reducirt oder dafs 1 At. Sauerstoff aufgenommen worden ist.

Aus diesen Thatsachen kann man den Schluſs ziehen, dafs der Aldehyd bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerstoff aufnimmt und dafs das neu entstandene Silbersalz nach der Formel

$$C_4 H_8 O_3 + Ag O$$

zusammengesetzt ist. Die Säure in diesem Salze würde von der Essigsäure um 2 Atome Wasserstoff verschieden seyn, und ihr Atomgewicht würde mit dem der Lampensäure nahe zusammenfallen. Das der Essigsäure ist 643,194, das der neuen Säure, die ich anstatt Lampensäure Aldehydsäure nennen will, weil sie aus Aldehyd durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff entsteht, würde 655,673 seyn.

Es ist allerdings möglich, aber sehr wenig wahrscheinlich, dafs der Sauerstoff des Silberoxyds, den der Aldehyd aufnimmt, sich auf 2 At. Wasserstoff des Aldehyds wirft und diesen in Wasser verwandelt, und dafs die neue Säure, wenn man sie sich wasserfrei denkt, nach der Formel

$$C_4 H_6 O_2$$

zusammengesetzt ist. Darnach wäre sie Aldehyd ($C_4 H_8 O_2$) minus 2 Wasserstoff, oder Essigsäure ($C_4 H_6 O_3$) minus 1 At. Sauerstoff, eine wirkliche essigte Säure. Für so merkwürdig ich nun auch die Existenz einer essigten Säure halten würde, so wenig bin ich geneigt, sie für wahrscheinlich zu halten. Jedenfalls ist vollkommen gewifs, dafs die neu entstandene

Säure durch Aufnahme eines neuen Atoms Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Ihr Barytsalz

$= C_4 H_8 O_3 + BaO$ mit 1 At. Silberoxyd

$O + Ag$ erwärmt gibt sie

$C_4 H_8 O_4 + BaO + Ag$ (essigsauren Baryt, Wasser und metallisches Silber).

Nach der andern Formel würden aus

$C_4 H_6 O_2 + BaO$ und

$O + Ag$

die nämlichen Producte entstehen.

Ich habe mit den Salzen der Aldehydsäure noch einige andere, obwohl oberflächliche Versuche angestellt, die mir über die vollkommene Aehnlichkeit mit denen der Lampensäure keinen Zweifel lassen; allein die lampensauren Salze sind selbst zu unvollkommen bekannt, als dafs man einer neuen vergleichenden Untersuchung mit denselben entbehren könnte.

Wenn die Lampensäure nach der Formel $C_4 H_6 O_2$ zusammengesetzt wäre, so würde die Analyse ihrer Salze eine Zahl gegeben haben, welche der der Formel entsprechenden (543,194) einigermafsen wenigstens hätte nahe stehen müssen, selbst wenn man in der Daniell'schen Lampensäure eine grofse Menge Essigsäure voraussetzen will. Aber ich bin hier auf das Feld der Hypothese gekommen, auf dem man sich nicht sonderlich behaglich fühlt; der Mangel an besseren und schlagenderen Thatsachen wird mich aber entschuldigen und die geäufserten Meinungen nur als Leitfaden zu späteren Untersuchungen, gleichgültig von wem sie auch ausgeführt werden mögen, betrachten lassen.

Bei Destillation von Braunstein und Schwefelsäure mit Stärke, Zucker etc., erhält man gleichzeitig mit Ameisensäure eine äufserst stechende, die Augen schmerzende Substanz, welche nach der Sättigung der Säure mit Alkalien die

Ursache zu seyn scheint, dafs sich beim Abdampfen die Flüssigkeit braun färbt, und dafs bei Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure schweflige Säure gebildet wird. Es wäre zu untersuchen, ob diese Substanz nicht Aldehydsäure ist.

Allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 At. Wasserstoff.

Den Alkohol als das Hydrat des Aethers gedacht, würde man folgende Verbindungen entwickeln können:

$C_4 H_6$ — unbekannte Kohlenwasserstoffverbindung

$C_4 H_6 O + H_2 O$ — Aldehyd ($C_4 H_8 O_2$)

$C_4 H_6 O_2 + H_2 O$ — Aldehydsäure ($C_4 H_8 O_3$)

$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ — Essigsäurehydrat ($C_4 H_8 O_4$)

Nach dieser Voraussetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds $C_4 H_6 O$; Aldehydsäure und Essigsäure würden höhere Oxydationsstufen dieser Verbindung seyn.

Nach der Untersuchung von Regnault (S. 28 bis 38 dieses Bandes der Annalen) ist das Oel des ölbildenden Gases nach der Formel

$$C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$$

zusammengesetzt, und dieser Körper wäre die dem Oxydhydrat (dem Aldehyd) entsprechende Chlorverbindung.

Man kann ferner diesen Formeln folgende Deutung geben:

$C_4 H_8 + O$ erste und unbekannte Oxydationsstufe des ölbildenden Gases

$C_4 H_8 + 2O$ Aldehyd

$C_4 H_8 + 3O$ Aldehydsäure

$C_4 H_8 + 4O$ Essigsäurehydrat.

Diesen Formeln gemäfs wäre der Aldehyd ein Oxyd der Kohlenwasserstoffverbindung $C_4 H_8$, welche Herr Dumas als das Radical des Aethers und Alkohols annimmt, und

1 Vol. ölbildendes Gas würde sich mit
½ » Sauerstoffgas zu

1 Vol. Aldehyd vereinigt haben.

Man darf aber nur die Bildung des Aldehyds näher ins Auge fassen, um die Unmöglichkeit des unveränderten Vorhandenseyns von ölbildendem Gas in dem Aldehyd einzusehen.

Nach der Ansicht von Herrn Dumas ist der Alkohol

$$C_4 H_8 + H_4 O_2.$$

Man würde hier entweder annehmen müssen, dafs der Wasserstoff, der 2 Atome Wasser hinweggenommen, d. h. oxydirt worden wäre, was eine Absurdität ist, oder dafs der Alkohol sein Wasser gänzlich abgibt, indem sein hypothetisches Radical 2 At. Sauerstoff aufnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann. Alles dieses sind Hypothesen, denen man im gegenwärtigen Augenblick nicht das geringste Gewicht beilegen kann. Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben wird.

Die Frage, ob bei der Essigbildung die Entstehung von Aldehyd der der Essigsäure stets vorangeht, ist nicht ohne Interesse, man kann sich nicht leicht den Vorgang anders denken, obgleich die Flüchtigkeit des Aldehyds dieser Meinung entgegenzustehen scheint, aber eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und zwischen 30—35° geht bekanntlich die Essigbildung am raschesten von statten; ich glaube selbst, und viele Essigfabrikanten werden der nämlichen Meinung mit mir seyn, dafs in manchen Fällen lediglich Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, und dies ist sicher die Ursache der Ungewifsheit, in der man sich in Beziehung auf das zu erhaltende Product bei der Anlage von neuen Essigfabriken stets befindet. Täglich hört man von Essigfabrikanten die Klage, dafs in manchen Essigbildern

(Essigfässern) bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben.

Ein näheres Studium der Umstände, welche auf den Uebergang des Aldehyds in Essigsäure Einfluſs haben, wird sehr bald alle diese Unsicherheiten beseitigen.

Untersuchungen über die bleichenden Chlorverbindungen;

von *A. J. Balard.*

In dem Eingange zu seiner Arbeit gibt der Hr. Verf. eine Uebersicht dessen, was seither in der Untersuchung der bleichenden Chlorverbindungen geschehen sey, so wie der verschiedenen Theorien, welche man über deren Zusammensetzung und deren Zerlegungen beim Bleichen aufgestellt hat, und zieht zuletzt den Schluſs, daſs es noch keineswegs entschieden sey, ob man dieselben als Verbindungen des Chlors mit Oxyden, ähnlich der Verbindung des Chlors mit dem Wasser, oder als Gemenge von Chlormetallen mit einem chlorigsauren Salz zu betrachten habe, dessen Säure aus 2 Volumen Chlor und 3 Volumen Sauerstoff bestehe. Es sey bis jetzt noch nicht geglückt, die chlorigsauren Salze und die darin enthaltene Säure isolirt darzustellen, und die darüber aufgestellten Ansichten gründeten sich blos auf einige theoretische Betrachtungen.

Der Hr. Verf. machte es sich demnach zur Aufgabe, die bleichenden Chlorverbindungen von Neuem zu untersuchen; wir werden sehen, daſs es ihm glückte, nicht nur die Existenz

chlorigsaurer Salze zu beweisen, sondern auch die darin enthaltene Säure zu isoliren.

Darstellung der chlorigen Säure.

Wenn man von der Existenz eines chlorigsauren Salzes in den bleichenden Chlorverbindungen ausgeht, würde die Abscheidung desselben leicht seyn, wenn entweder dieses Salz, oder das damit gemischte Chlorür in Wasser unauflöslich wäre; die ersteren sind aber alle auflöslich, und unter den letzteren gibt es nur 3 unauflösliche: das einfach Chlorquecksilber, das Chlorblei und Chlorsilber. Zerlegt man eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk oder chlorigsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, oder einem Bleisalz, so erhält man zwar eine bleichende Auflösung, welche sich aber sogleich mit dem niedergefallenen Chlorür zerlegt. Nur die Anwendung der Silbersalze gab einigermafsen genügende Resultate, allein nur unter Beobachtung von Vorsichtsmafsregeln, welche die Darstellung der Säure schwierig machen. Schlägt man salpetersaures Silber mit chlorigsaurem Kalk nieder, welcher etwas freies Alkali enthält, so fällt neben Chlorsilber auch Silberoxyd nieder, welches den Niederschlag grau färbt, während die darüberstehende Flüssigkeit stark bleicht. Bald aber entwickelt sich unter starkem Aufbrausen Sauerstoffgas und die Flüssigkeit verliert ihre bleichende Eigenschaft. Berzelius hat dasselbe bemerkt und die Ursache ausgemittelt. Der Sauerstoff rührt nämlich von der Zersetzung der chlorigen Säure und des Oxyds her, während sich gleichzeitig Silberhyperoxyd bildet. — Macht man die Lösung des chlorigsauren Kalks vorher mit etwas Salpetersäure sauer, so entsteht gleichfalls eine Zersetzung und es entwickelt sich unter Erwärmung der Flüssigkeit Chlorgas. Man mufs demnach den chlorigsauren Kalk ganz neutral anwenden, was man am besten durch Salpetersäure bewirkt, die man vorsichtig

so lange zusetzt, bis der mit Silbersalz erhaltene Niederschlag von freiem Oxyd nicht mehr graugefärbt erscheint. — Hat man die bleichende Flüssigkeit vollkommen neutral erhalten, so gibt salpetersaures Silber einen starken Niederschlag von Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit ist in hohem Grade bleichend. Sehr bald aber zersetzt sie sich unter Abscheidung von Chlorsilber, verliert ihre bleichende Eigenschaft und in der Flüssigkeit ist jetzt chlorsaures Silberoxyd enthalten. Schüttelt man in Wasser vertheiltes Silberoxyd mit Chlorwasser, so bildet sich neben Chlorsilber ein schwarzes, alle Eigenschaften des Silberhyperoxyds besitzendes Pulver. Die Flüssigkeit ist unmittelbar nach dem Filtriren klar und stark bleichend, zersetzt sich aber auch nach einigen Minuten unter Abscheidung von Chlorsilber, während in der Flüssigkeit chlorsaures Silber aufgelöst bleibt. Aehnliches geschieht, wenn man die Auflösung irgend eines Silbersalzes mit Chlor behandelt, mit dem Unterschied, dafs die Flüssigkeit neben dem chlorigsauren Salz noch die abgeschiedene Säure des angewendeten Silbersalzes enthält.

Aus der nach einer dieser 3 Methoden dargestellten Flüssigkeit läfst sich die chlorige Säure nur durch Chlor abscheiden; es bildet sich Chlorsilber, während der vom Silberoxyd abgeschiedene Sauerstoff sich mit einer gewissen Menge Chlor zu einer neuen Portion chloriger Säure verbindet. In keinem Falle ist die erhaltene Lösung von chloriger Säure rein, denn zersetzte man eine bleichende Verbindung mit salpetersaurem Silber, so enthält die Lösung neben chloriger Säure salpetersaures Salz; zersetzte man ein Silbersalz mit Chlor, so enthält sie die Säure des Salzes, und behandelte man endlich Silberoxyd mit Chlor, so enthält sie Chlorsäure, durch Zersetzung gebildeten chlorsauren Silberoxyds.

Man erhält die Säure rein, wenn man sie bei einer weit unter 100° liegenden Temperatur destillirt, was im luftleeren

Raum leicht geschehen kann. Sie ist mit vielem Wasser verdünnt, sie kann aber concentrirt erhalten werden, wenn man die zuerst übergehenden Portionen besonders sammelt und nochmals rectificirt.

Diese Methoden liefern nur sehr geringe Ausbeute, allein später fand Hr. Balard in der Anwendung des Quecksilberoxyds ein wohlfeileres und reichlichere Ausbeute gebendes Mittel. Man rührt das sehr fein gepulverte Quecksilberoxyd mit etwa dem 12fachen seines Gewichts destillirten Wassers an und gießt es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, welche mit einem Pfropf verschlossen werden kann. Beim starken Schütteln derselben wird das Chlor mit Heftigkeit absorbirt. Hat man nicht hinreichend Quecksilberoxyd zugesetzt, so ist der gebildete Niederschlag weiß, während die Farbe des leeren Theils der Flasche einen Ueberschuß von Chlor erkennen läßt; hat man aber einen Ueberschuß von Quecksilberoxyd gegeben, so ist die Farbe des Chlors vollständig verschwunden, und der Niederschlag, welcher Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber (Oxichlorure de Mercure) ist, gefärbt. Es ist gut, einen kleinen Ueberschuß von Quecksilberoxyd zuzusetzen, damit die chlorige Säure frei von Chlor erhalten werde. Nach beendigter Absorbtion filtrirt man die Flüssigkeit und destillirt sie im luftleeren Raum, wobei man anfangs schwache chlorige Säure erhält, die aber durch wiederholtes Rectificiren concentrirter wird.

Eigenschaften der wässerigen Lösung der chlorigen Säure.

Die wässerige chlorige Säure ist hell und im concentrirten Zustande schwach gelb gefärbt. Ihr durchdringender Geruch ist sehr verschieden von dem des Chlors und Davy's Chloroxyd, jedoch dem des ersteren näher. Ihr Geschmack ist stark, aber nicht sauer. Ein Tropfen auf die Haut gebracht

zerstört dieselbe in kürzerer Zeit als Salpetersäure und gibt einen rothbraunen Fleck.

Die chlorige Säure zersetzt sich im concentrirten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von Chlorsäure. Eine höhere Temperatur, Sonnenlicht und Zusammenbringen mit eckigen Körpern, z. B. gestofsenem Glas, beschleunigen die Zersetzung. Im verdünnten Zustande hingegen läfst sie sich viel länger unzersetzt aufbewahren.

Setzt man sie dem galvanisch-electrischen Strom aus, so entwickelt sich Sauerstoffgas am positiven Pol, ohne dafs die chlorige Säure ihre Farbe und bleichende Kraft verliert. Sauerstoff scheint demnach selbst im Entstehungsmoment die chlorige Säure nicht in Chloroxyd oder Chlorsäure verwandeln zu können.

Chlorgas ist ohne Wirkung auf die chlorige Säure; aber Iod und Brom zersetzen sie und verbinden sich mit ihrem Sauerstoff unter Austreiben des Chlors zu Bromsäure. Bei Anwendung von Iod gibt die entstandene Iodsäure mit salpetersaurem Silber einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von iodsaurem Silber. Es bildet sich demnach hierbei keine Ueberiodsäure, wie man es nach der Darstellungsmethode dieser Säure nach den Herren Magnus und Ammermüller hätte erwarten können.

Stickstoff- und Wasserstoffgas scheinen keine Wirkung auf die chlorige Säure zu haben.

Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik zersetzen sie mit grofser Heftigkeit unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von Schwefelsäure, Selensäure, Phosphorsäure und Arseniksäure.

Kalium brennt darin, ohne Entwickelung von Chlorgas. Es bildet sich Chlorkalium und chlorigsaures Kali. Die Gegenwart des Wassers, welches hier mit in Wechselwirkung

kommen kann, erlaubt nicht einen Schluſs über die Art der stattfindenden Zersetzung zu ziehen, es ist jedoch wahrscheinlich, daſs es die Producte der Zersetzung blos auflöst.

Eisenfeile zersetzt die chlorige Säure augenblicklich unter Erhitzung und Entwickelung von Chlorgas. Ein Theil des Chlors verbindet sich mit dem Eisen, welches sich oxydirte, zu einer dunkelgelben, sauren, nicht bleichenden Flüssigkeit, welche nichts anderes als Eisenchlorid zu seyn und kein chlorsaures Eisen zu enthalten scheint.

Aus dem Verhalten des Eisens zur chlorigen Säure sollte man eine ähnliche Zersetzung derselben durch andere Metalle erwarten, die meisten derselben zersetzen sie aber nur bei Gegenwart einer fremden Säure und zwar nur einer solchen, welche mit dem Oxyde des angewendeten Metalls ein in Wasser auflösliches Salz bildet. Bei Anwendung von Zink und Zinn muſs man Schwefelsäure zusetzen, während diese beiden Säuren bei Gegenwart von Antimon keine Zersetzung herbeiführen, während diese bei Zusatz von etwas Weinsäure sogleich eintritt. Das Metall zersetzt hiebei nicht das Wasser, sondern die chlorige Säure, indem sich kein Wasserstoffgas, sondern Chlorgas entwickelt. Jedoch enthält das Chlor auch etwas Wasserstoff, wenn man die chlorige Säure durch Zink oder Zinn und Schwefelsäure zersetzte. Enthält die chlorige Säure durch theilweise Zersetzung gebildete Chlorsäure, so wirkt diese wie Schwefelsäure, Salpetersäure etc.

Gold und Platin scheinen unter keinerlei Umständen die chlorige Säure zu verändern; Kupfer, Quecksilber und Silber aber zersetzen sie, jedes auf eigene Weise. Kupferfeile löst sich theilweise darin auf, und nach einiger Zeit findet man in der Flüssigkeit Chlorkupfer und am Boden ein grünes Pulver, welches Kupferoxyd-Chlorkupfer zu seyn scheint. Es entwickelt sich dabei Chlorgas nebst etwas Sauerstoffgas. Es scheint, daſs die Neigung des Kupferoxyds, sich mit Chlor-

kupfer zu verbinden, das Kupfer, obgleich es weniger leicht oxydirbar ist als das Zink und Zinn, zur Zersetzung der chlorigen Säure geeignet macht. Eine ähnliche Ursache liegt auch wahrscheinlich der Wirkung des Quecksilbers zu Grunde, welches die chlorige Säure ohne irgend eine Gasentwickelung augenblichlich zersetzt, während sich Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber zu Boden setzt. Das Silber verhält sich gegen die chlorige Säure umgekehrt wie die andern Metalle; es entwickelt sich nämlich blos Sauerstoffgas, während sich alles Chlor mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet.

Die chlorige Säure verhält sich im Ganzen als eins der kräftigsten Oxydationsmittel, und übertrifft darin, nach ihrem Verhalten gegen Brom und Selen zu schliefsen, die Salpetersäure und in gewisser Hinsicht selbst das oxydirte Wasser. Hinsichtlich ihrer oxydirenden Wirkung auf die Metalle steht sie eigentlich unter der Salpetersäure, man mufs aber nicht aus dem Auge verlieren, dafs die Wirkung der Salpetersäure nicht blos von der Oxydirbarkeit der Metalle und der Leichtzersetzbarkeit der Säure allein, sondern auch von ihrer Neigung, ein in der angewendeten schwachen Säure lösliches salpetersaures Salz zu bilden, abhängt.

Die chlorige Säure bildet nur mit denjenigen Oxyden Salze, welche starke Salzbasen sind; auf die schwachen Salzbasen wirkt sie nicht.

Das Verhalten der chlorigen Säure gegen Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden, wie die des Chlors und Broms mit Schwefel, Phosphor und Selen, wurden nicht untersucht, weil die Gegenwart des Wassers in der Säure die Reactionen complicirt hätte. — Die verschiedenen Verbindungen des Chlors und Broms mit Kohlenstoff, wie auch Chlor- und Bromkohlenwasserstoff, werden nur langsam angegriffen; allein Serullas fester Iodkohlenstoff (periodure de carbone) wird mit Heftigkeit zersetzt.

Cyan wird ebenfalls zersetzt. Bringt man in eine mit Cyan gefüllte Flasche einige Tropfen der Säure, so füllt sich die Flasche mit Chlor und am Boden findet man einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit, welche, wie es scheint, das von Serullas beschriebene Gemisch von Chlorcyan mit Chlorstickstoff ist. Die Flüssigkeit, welche ihre bleichende Eigenschaft verlor, enthält Chlorwasserstoffsäure und Serullas Cyansäure, während das Gas, welches im comprimirten Zustande die Flasche erfüllt, ein Gemisch von Chlor mit Stickgas und Kohlensäure ist.

Schwefelphosphor und Schwefelkohlenstoff werden durch die Säure zersetzt.

Leichter Kohlenwasserstoff wird weder im Schatten, noch im Sonnenlicht zersetzt; aber doppelt Kohlenwasserstoff entwickelt Chlor aus der Säure und am Boden findet man eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und Chlorkohlenstoff zu seyn scheint, dessen Natur nicht näher untersucht wurde.

Gegen Ammoniak verhält sich die Säure je nach den Umständen verschieden. Bringt man sie im sehr verdünnten Zustande zusammen, so entwickelt sich Stickstoffgas in geringerer Menge als es der Fall seyn würde, wenn sich alles zersetzte. Durch Zusatz von neuem Ammoniak schreitet die Zersetzung fort und die Flüssigkeit wird zuletzt sauer und verliert die bleichende Kraft. Durch dieses Verhalten wird die Existenz eines chlorigsauren Ammoniaksalzes sehr wahrscheinlich. Bringt man die Flüssigkeiten concentrirt in kleinen Quantitäten zusammen, mit der Vorsicht, dafs sie sich nicht erhitzen, oder legt man besser in die chlorige Säure ein Stückchen eines Ammoniaksalzes, so entwickelt sich nur wenig Gas, am Boden sammelt sich aber ziemlich viel Chlorstickstoff. Es scheint dies die bequemste Darstellungsweise dieses Körpers zu seyn. Bringt man das Ammoniak in Gasgestalt

mit der Säure zusammen, so geht die Zersetzung unter Feuererscheinung vor sich.

Phosphorwasserstoff, Arsenikwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzen sich, die beiden ersten unter Feuererscheinung, mit der Säure unter Abscheidung von Chlor und Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Phosphor-, Arsenik- und Schwefelsäure. Mit gasförmigen oder wässerigen Wasserstoffsäuren verhält sie sich ungefähr auf dieselbe Weise. Besonders wirken chlorige Säure und wasserfreie Blausäure auf einander: es entwickelt sich Chlor in Menge, und die Flüssigkeit enthält aufser Chlorwasserstoffsäure und Serullas'scher Cyansäure auch eine gewisse Menge Chlorcyan.

Schwefelmetalle werden von der chlorigen Säure sogleich in schwefelsaure Salze verwandelt unter Entwickelung von Chlor und Erhitzung; manchmal entsteht dabei auch ein Geruch nach Chlorschwefel.

Das Verhalten der chlorigen Säure gegen die zusammengesetzten brennbaren Körper bestätigt demnach gänzlich das über die Wirkung derselben auf einfache brennbare Substanzen Gesagte, dafs nämlich die chlorige Säure eins der stärksten Oxydationsmittel ist und nur wenig durch das darin enthaltene Chlor wirkt. Wenn die Wirkung langsam ist, so vereinigen sich jedoch auch beide Bestandtheile derselben mit den beiden Bestandtheilen des brennbaren Körpers, indem der Sauerstoff sich mit dem electropositiven Element verbindet und dem Chlor das electronegative überläfst; wie z. B. bei ihrer Einwirkung auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff und das Ammoniak; in dem Maafse aber als die Temperatur sich erhöht, scheint die Verwandtschaft des Sauerstoffs in einem gröfseren Verhältnifs zu wachsen, als die des Chlors, so dafs, wenn die Erhitzung bis zum Glühen steigt, beide Elemente des brennbaren Körpers sich blos mit dem Sauerstoff verbinden.

Man könnte jedoch annehmen, die Zusammensetzung der chlorigen Säure sey so beschaffen, dafs auch nach der Sättigung des electronegativen Elements mit Chlor ein Ueberschufs des letzteren übrig bleibe, allein dem ist nicht so, denn vergleicht man die später zu betrachtende Zusammensetzung der chlorigen Säure mit der des Phosphorwasserstoffs, so findet man, selbst wenn man allen Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt annimmt, die Menge des Chlors zu einer Verbindung mit dem Phosphor unzureichend, obgleich sich bei dieser Zersetzung eine grofse Menge Chlor im freien Zustande entwickelt. Es ist demnach hier wie in den meisten andern Fällen sehr wahrscheinlich, dafs die Elemente des brennbaren Körpers sich beide mit dem Sauerstoff der chlorigen Säure verbanden.

Es ist hieraus leicht zu schliefsen, wie sich die chlorige Säure gegen Sauerstoffverbindungen verhält, wenn diese nicht mit Sauerstoff gesättigt sind: sie werden fast immer auf die höchste Oxydationsstufe gebracht und das Chlor wird frei.

Jedoch werden einige, wie z. B. das Kohlenoxyd, wie es scheint, nicht von der chlorigen Säure verändert, eben so auch das Stickstoffoxydul und die Unterschwefelsäure, während die andern Oxydationsstufen der Kohle, des Schwefels und Stickstoffs, des Phosphors, Selens und Arseniks, mit Heftigkeit in die höchste Oxydationsstufe verwandelt werden.

Gegen die Metalloxyde verhält sie sich auf verschiedene Weise. Sind sie mit Sauerstoff gesättigt, so werden sie nicht verändert, so das Zinnoxyd und Eisenoxyd; können sie mehr Sauerstoff aufnehmen, so werden sie mit wenigen Ausnahmen auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, wie das Eisenoxydul, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Bleioxyd; das Chromoxydul wird unmittelbar in Chromsäure verwandelt. Ausnahmen hiervon machen das Wismuthoxyd und Manganhyperoxyd. — Mit den Oxyden der Alkalimetalle verbindet sich die chlorige Säure

direct, ohne sie höher zu oxydiren; sind sie schon höher oxydirt, wie z. B. das Baryumhyperoxyd, so werden sie reducirt und das gebildete Oxyd verbindet sich mit der Säure zu bleichenden Flüssigkeiten. — Auf andere Weise verhält sich die Säure gegen Bleihyperoxyd und die beiden Oxyde des Silbers, welche mit dem Chlor unauflösliche Verbindungen geben; sie werden unter Entwickelung von Sauerstoffgas und etwas Chlor in Chlormetalle verwandelt.

Die Chlormetalle werden von der chlorigen Säure zersetzt und immer unter reichlicher Chlorentwickelung und Bildung eines Oxyds. Die Natur des Products ist aber verschieden, je nachdem sich das Oxyd gegen Chlor oder die chlorige Säure verhält. — Die Chlormetalle der Alkalien geben Gemische von Chlormetallen und chlorigsauren Salzen, während die Chlorüre des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Bleis und Zinns unter Chlorentwickelung sich in Oxyde verwandeln. Das Chlorkupfer und Quecksilberchlorür geben Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren.

Die Wirkung auf die Bromverbindungen ist etwas verschieden von der auf die Chlorverbindungen: es entwickelt sich Chlor, Brom, Chlorbrom, und bleibt ein Brom- und Chlormetall zurück.

Die Salze erleiden durch die chlorige Säure zweierlei Veränderungen. Entweder wird die Säure des Salzes ausgetrieben, oder entweder sie oder die Base höher oxydirt und ein neues Salz gebildet. Nur eine kleine Anzahl Säuren werden aus ihren Verbindungen geschieden; so die Kohlensäure von Natron und Kalk. Behandelt man ein essigsaures Salz, besonders in der Wärme, mit der Säure, so entweicht Chlor nebst etwas Sauerstoff, man riecht die Essigsäure und nach einiger Zeit hat sich chlorsaures Kali gebildet, wie es schon Herr Liebig beobachtete. Auch die Bromsäure wird aus

ihren Verbindungen unter ähnlichen Verhältnissen geschieden, wie die Essigsäure.

Gegen die Säuren in den Salzen verhält sie sich, wie wenn diese frei wären, und man findet hier dieselben Anomalien wieder, wie bei der Unterschwefelsäure. Die iodsauren und chlorsauren Salze werden nicht in überiod- und chlorsaure Salze verwandelt. Die Basen der Salze werden unmittelbar höher oxydirt, wenn die höheren Oxyde die Säure neutralisiren können, wie z. B. das Eisen-, Kupfer- und Zinnoxyd; neutralisiren sie die Säuren nicht, wie die Hyperoxyde des Nickels, Kobalts und Blei's, so werden sie nicht verändert.

Es war vorauszusehen, dafs die chlorige Säure, welche auf so viele unorganische Verbindungen energisch wirkt, auch die Zusammensetzung organischer Substanzen bedeutend verändern werde, und Hr. Balard hat diesen Schlufs in einer grofsen Reihe Versuchen mit vegetabilischen und thierischen Körpern bestätigt gefunden. Die meisten Reactionen sind mit Entwickelung von Chlor und Kohlensäure begleitet. Enthält die Substanz Stickstoff, so entweicht dieser als Gas, allein manchmal bemerkt man an dem Geruch des Gases auch die Gegenwart von Chlorstickstoff. Immer bemerkt man dies bei Anwendung von Harnstoff, Harnsäure und den Alkaloiden. In einigen Fällen entspricht die Menge der Kohlensäure dem Sauerstoffgehalt der chlorigen Säure, wie z. B. beim Indigo, welcher in eine gelbe, in Alkohol lösliche, etwas bitter schmeckende Substanz verwandelt wird. In den meisten Fällen aber erhält man nur wenig Kohlensäure, und der Sauerstoff bildet dann neue sauerstoffreichere Producte. Manchmal werden beide Elemente der Säure von der organischen Substanz aufgenommen, wie z. B. von Alkohol, welcher sich in Essigsäure und die ölige Flüssigkeit verwandelt, die sich durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt.

Von der Säure in Gasform.

Eine Lösung der chlorigen Säure verliert in kurzer Zeit, an der Luft stehen gelassen und ohne dafs der Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft dazu mitwirkt, ihre Farbe und einen grofsen Theil ihres Geruchs. Man sollte daraus schliefsen, die Säure würde sich durch blofses Erwärmen leicht vom Wasser trennen lassen. Die Verwandtschaft derselben zum Wasser ist jedoch so stark, dafs selbst in einer dem Siedpunkt der Flüssigkeit nahe kommenden Temperatur die Flüssigkeit einige Zeit lang ihre bleichende Eigenschaft behält. Leichter wird sie vom Wasser getrennt, wenn man die Flüssigkeit mit Körpern zusammenbringt, welche starke Verwandtschaft zu dem Wasser haben; allein unter diesen scheiden nur 2 die Säure unzersetzt als Gas ab: es ist der trockene salpetersaure Kalk und die verglaste Phosphorsäure. Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, wenn dieses nicht mit einer Schicht einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kalk bedeckt ist. — Man verfährt am besten auf die Weise, dafs man in eine mit Quecksilber gefüllte Glasglocke ungefähr $^1/_{50}$ ihres Rauminhalts einer concentrirten Auflösung der chlorigen Säure gibt, und dann in kleinen Stückchen nach und nach trockenen salpetersauren Kalk zufügt. Das Gas entwickelt sich unter Aufbrausen und kann, da es vor der Wirkung des Quecksilbers durch die Salzlösung geschützt ist, lange Zeit aufbewahrt werden. Man kann es aus einer Glocke in die andere überfüllen, wenn dies nur schnell geschieht.

Das Gas besitzt eine gelbe, kaum etwas dunklere Farbe als das Chlor, und einen, dem der flüssigen Säure ähnlichen Geruch. Wasser löst schnell mehr als das 100fache seines Volumens davon auf.

Bei einer etwas hohen Temperatur, ja selbst manchmal beim blofsen Umfüllen, trennen sich die Elemente unter Explosion und Entwickelung von Wärme und Licht. Man darf bei der Darstellung des Gases, um eine Erhitzung zu vermeiden, den salpetersauren Kalk nur in ganz kleinen Mengen zufügen. Die Explosion ist indessen nicht sehr gefährlich durch Zertrümmern der Gefäfse, was nur selten geschieht, sondern mehr dadurch, dafs Tropfen der äufserst ätzenden Säure herumgeschleudert werden.

Reflectirtes Licht scheint das Gas nicht zu zersetzen, directes Sonnenlicht zersetzt es aber in einigen Minuten ohne Explosion.

Gegen andere Körper verhält sich das Gas ungefähr eben so, wie die liquide Säure, mit dem Unterschied, dafs die meisten Zersetzungen unter Explosion vor sich gehen. Ist die Temperatur bei der Zersetzung niedrig, so wirkt es meistens vermöge seines Sauerstoffs; ist die Temperatur aber hoch, so waltet die Wirkung des Chlors vor.

Die Körper, mit welchen das Gas detonirt, sind Wasserstoffgas (mit diesem nur beim Anzünden des Gemenges), Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik, Kohle, Metalle, Phosphor-Arsenik und Schwefelwasserstoffgas, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelcalcium, mehrere Schwefelmetalle und Stickstoffoxydgas. Auch Fliefspapier veranlafst die Explosion des Gases. In mehreren Fällen kann die Explosion vermieden werden, wenn man die Körper nur in ganz kleinen Mengen mit dem Gas zusammenbringt, so dafs keine starke Erwärmung stattfinden kann. Bei den meisten erfolgt die Explosion in Folge der chemischen Wechselwirkung mit dem Gas, bei der Kohle scheint sie aber nur durch die bei der Verdichtung des Gases in dem Innern der Kohle freiwerdende Wärme herbeigeführt zu werden.

Zusammensetzung der chlorigen Säure.

Zur Analyse der chlorigen Säure, welche sich nach dem Vorhergehenden schon als blos aus Chlor und Sauerstoff bestehend erwies, stellten sich mehrere Mittel dar. Man konnte die wässerige Säure z. B. mit metallischem Silber behandeln und den abgeschiedenen Sauerstoff, so wie das gebildete Chlorsilber bestimmen; es kam Hrn. Balard aber darauf an, beide Elemente in Gasform zu erhalten, welche Methode ihm den doppelten Vortheil der Kürze und der Genauigkeit zu gewähren schien.

Er versuchte es mit der Kleesäure, welche sich damit in Kohlensäure verwandelt, während das Chlor der Säure als Gas auftritt. So leicht und sicher diese Methode erscheint, gewährt sie dennoch keine Schärfe, da die Flüssigkeit, welche von der angewandten liquiden chlorigen Säure zurückbleibt, eine Portion Chlor aufgelöst behält. Ueberhaupt fand Herr Balard keine Methode, welche eine absolute Schärfe der Analyse gewährt hätte, da das Quecksilber, über welchem das Chlorgas aufgefangen werden mufste, immer eine Portion Chlor verschluckte.

Die chlorige Säure gibt in ihrer Wechselwirkung mit der Chlorwasserstoffsäure Wasser und Chlorgas. Dieses Verhalten wurde zur Analyse der Säure benutzt und zu dem Ende in eine graduirte Glocke, welche über Quecksilber etwas concentrirte (wenn die Säure nicht concentrirt ist, tritt keine vollkommene Zersetzung ein) liquide chlorige Säure enthielt, ein gemessenes Volumen Chlorwasserstoffgas gegeben. Es traten aber hier die oben angegebenen Nachtheile ein. Besser gelang die Analyse auf folgende Weise: In eine mit trockenem Chlorwasserstoffgas gefüllte, mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche wurde ein kleines, mit der concentrirten Säure gefülltes und zugeschmolzenes Glaskügelchen gebracht,

die Flasche verschlossen und dann stark geschüttelt, bis das Kügelchen in der Flasche zerbrach, wo dann unter starker Erhitzung die Zersetzung erfolgte. Nachdem sich die Flasche auf die frühere Temperatur abgekühlt hatte, wurde sie über Quecksilber geöffnet, wobei sich ergab, dafs das jetzt darin enthaltene Gas sein Volumen nicht geändert hatte. Das Gas wurde vollständig von Quecksilber aufgenommen. — Bei dieser Zersetzung war demnach das Chlorwasserstoffgas in ein gleiches Volumen Chlorgas verwandelt worden. In dem Chlorwasserstoffgas war ½ Vol. Wasserstoff, welcher zu seiner Verwandlung in Wasser ¼ Vol. Sauerstoff erhielt. Ferner konnte das Chlorwasserstoffgas nur ½ Vol. Chlor geben, und da das Gas in der Flasche nach der Zersetzung sein Volumen nicht geändert hatte, mufste das andere ½ Vol. Chlor von der chlorigen Säure geliefert worden seyn. Diese besteht demnach offenbar aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff.

Zur Controle wurde das Gas der chlorigen Säure durch Detonation untersucht; anfangs das Gas, welches die concentrirte Schwefelsäure aus der liquiden chlorigen Säure entbindet, und später, nachdem eine Methode zur Reindarstellung des Gases gefunden worden, das nach den angegebenen Methoden mittelst salpetersaurem Kalk etc. erhaltene.

50 Theile des ersteren gaben nach der Detonation, welche durch Erwärmung herbeigeführt wurde, 72 Theile Gas, wovon bei der Behandlung mit Kalilösung 25 Theile hinterblieben.

Von dem reinen Gas gaben 45 Theile 69 Theile Gasgemisch, wovon 23 Theile nach der Behandlung mit Kali zurückblieben. Das letzte Resultat bestätigt nicht allein die früher gefundene Zusammensetzung, sondern gibt auch die Verdichtung an, in welcher sich die Elemente der chlorigen Säure in ihrer Verbindung befanden. Sie ist ⅓ des ganzen Volumens und gleich dem in der Verbindung enthaltenen

Sauerstoffvolumen. Die beim Versuch erhaltene Differenz von 1,5 ist zu gering, als dafs in dieser Hinsicht ein Zweifel obwalten könnte.

Die chlorige Säure hätte demnach dieselbe Zusammensetzung wie das aus chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure erhaltene und unter dem Namen Chloroxydul bekannte Gas. Wäre diese Substanz eine eigenthümliche Verbindung, so hätte man hier ein neues Beispiel von Isomerie. Nach den neuesten Untersuchungen von Soubeiran ist das Chloroxydul aber wahrscheinlich nur ein Gemisch von Chlor mit Chloroxydgas (gasförmiger chloriger Säure).

Die Zusammensetzung der chlorigen Säure ist, wie man sieht, sehr verschieden von der, welche man seither für die Säure in den bleichenden Verbindungen annahm.

Bei der Unmöglichkeit, die chlorige Säure abzuscheiden und direct zu analysiren, suchte man ihre Zusammensetzung aus ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten in den bleichenden Verbindungen gegen andere Körper zu erschliefsen. Die Versuche, auf welche sich die Schlüsse gründen, lassen sich aber nach Hrn. Balard auch vollkommen nach seinen Ansichten erklären.

Hr. Prof. Liebig fand, dafs die bleichenden Flüssigkeiten Schwefelbaryum, Schwefelblei etc. in schwefelsaure Salze verwandeln, ohne dafs sich Chlor entwickelt und Schwefel abscheidet. Die Zersetzung wäre hier durch 1 At. chlorigsauren Salzes also vollbracht worden, dafs, da die Base nur 1 At. Sauerstoff abgeben kann, die 3 fehlenden von der chlorigen Säure geliefert wurden, während man in der Flüssigkeit eine 2 At. Chlor entsprechende Menge Chlorür fand. Nimmt man 2 At. chloriger Säure als zur Verwandlung eines Atoms Schwefelmetalls in schwefelsaures Salz erforderlich an, so stimmen, sagt Hr. Balard, die Beobachtungen des Hrn. Liebig mit seiner Ansicht überein. Von

den 4 erforderlichen Sauerstoffatomen würden 2 von der Säure und 2 andere von der Basis hergegeben, während die 4 Atome Chlor sich mit 2 Atomen des Metalls zu 2 Atomen Chlormetall verbinden.

Hr. Soubeiran schloſs, daſs wenn die chlorige Säure die ihr von den Chemikern zugeschriebene Zusammensetzung habe, 3 At. Metalloxyd zersetzt werden müssen, um die 3 At. Sauerstoff zu liefern, und es müſsten sich dann zugleich 3 At. Chlormetall bilden. Er suchte dies direct zu bestätigen, indem er 4 At. Natron in die bleichende Verbindung verwandelte, die Flüssigkeit im luftleeren Raum verdampfte und den Rückstand mit einer Auflösung von Kochsalz auslaugte, um das gebildete Chlorür allein zu bekommen. Er erhielt auf diese Weise eine 2,1 At. Natron entsprechende Menge Chlornatrium, und nimmt diese für 3 At. an. Nach dieser Methode hätte er eher mehr Chlornatrium bekommen müssen, als weniger. Hr. Balard hält es demnach für wahrscheinlicher, daſs statt 3 At. Natron nur 2 berechnet werden müssen, wo dann die Resultate des Hrn. Soubeiran mit den seinigen übereinstimmen.

Hr. Morin hat gefunden, daſs sich die bleichenden Verbindungen freiwillig oder in der Wärme in 17 At. Chlormetall auf 1 At. chlorsaures Salz verwandeln, während 12 At. Sauerstoff (⅔ ihres ganzen Gehalts) als Gas entweichen. Nach der Ansicht, daſs die chlorige Säure aus 2 At. Chlor und 3 At. Sauerstoff bestehe, würde die Zersetzung durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$\text{Aus 9 Atomen chlorigsauren Salzes} = \begin{cases} 9 \text{ At. Oxyd} = \begin{cases} 9 \text{ At. Metall} \\ 9 \text{ » Sauerstoff} \end{cases} \\ 9 \text{ » Säure} = \begin{cases} 18 \text{ » Chlor} \\ 27 \text{ » Sauerstoff} \end{cases} \end{cases}$$

entstünden:

24 At. Sauerstoff

2 At. chlorsaures Salz = { 2 At. Oxyd = { 2 At. Metall, 2 » Sauerstoff; 2 » Säure = { 4 » Chlor, 10 » Sauerstoff }

7 At. Chlormetall = { 7 At. Metall, 14 » Chlor.

Fügt man den 7 At. Chlormetall die 27 At. neben den 9 At. chlorigsauren Salzes in der bleichenden Flüssigkeit enthaltenen zu, so bekommt man 34 At. Chlormetall = 17 : 1.

Die Ansicht, dafs die chlorige Säure aus 2 At. Chlor und 2 At. Sauerstoff bestehe, stimmt mit diesen Resultaten ebenfalls überein und kann die Zersetzung einfacher ausgedrückt werden:

9 At. chlorigsaur. Salzes = { 9 At. Säure = { 18 At. Chlor, 9 » Sauerstoff; 9 » Basis = { 9 » Metall, 9 » Sauerstoff }

geben:

12 At. Sauerstoff

1 At. chlorsaures Salz = { 1 At. Säure = { 2 At. Chlor, 5 » Sauerstoff; 1 » Basis = { 1 » Metall, 1 » Sauerstoff }

8 At. Chlormetall = { 8 At. Metall, 16 » Chlor.

Die 8 At. gebildeten Chlormetalls geben mit den 9 At., womit sie gemischt waren, ebenfalls 17 At. Chlorür auf 1 At. chlorsaures Salz.

Berzelius fand bei der Zersetzung des Bleichkalks durch salpetersaures Silber, dafs aus dem entstandenen chlorigsauren Silber sich bei der Zersetzung desselben 1 At. Chlorür

bildete, während 2 At. Silber ohne Zweifel als chlorsaures Salz in Auflösung blieben. Nach der Ansicht des Hrn. Balard mufsten sich hier 2 At. Chlorür auf 1 At. chlorsaures Salz bilden. Hr. Balard hält aber dieses Experiment nicht für entscheidend, da sich, wie oben gezeigt, des entstandene chlorigsaure Silber schon beim Filtriren zersetzt und sich demnach das Verhältnifs des chlorsauren Silbers zum Chlorsilber vermehren mufs.

Nach dem Vorhergehenden pafst der Name chlorige Säure nicht mehr für die von Hrn. Balard dargestellte Säure, er hält es wegen der Analogie ihrer Zusammensetzung mit unterschwefliger, unterphosphoriger Säure etc. für angemessener, sie *unterchlorige Säure* und ihre Salze *unterchlorigsaure Salze* zu nennen. Der Name chlorige Säure bliebe alsdann der noch unbekannten, aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff bestehenden Säure.

(Der Schlufs im nächsten Heft.)

(Annales de chimie T. 57. p. 225.)

Ueber die Producte, welche sich bei Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganhyperoxyds auf Zucker bilden;

von *Döbereiner.*

Wenn in 100 Theilen Zucker 42,5 Th. Kohlenstoff mit den Elementen von 57,5 Th. Wasser verbunden sind, so fordern 100 Th. Zucker zu ihrer Verwandlung in Ameisensäurehydrat 56 Th. Sauerstoff (und noch 6,25 Th. Wasser). Diese Menge von Sauerstoff findet sich disponibel in 308 Th. Manganhyperoxyd, und wird entwickelt, wenn 308 Th. dieses Hyperoxyds mit 343 Th. Schwefelsäurehydrat behandelt wer-

den. Man mufs also bei der Erzeugung der Ameisensäure aus Zucker

10 Th. Zucker
31 » Manganhyperoxyd
35 » Schwefelsäurehydrat und
etwa 45 » Wasser

auf einander wirken lassen.

Betrachtet man, mit Dumas, den Zucker als eine Verbindung von

37 Th. Aether
44 » Kohlensäure
9 » Wasser
} 1 M. G. = 90 Zucker

und nimmt man an, dafs im Processe der Verwandlung des Zuckers in Ameisensäure blos der Aether desselben oxydirt und dadurch in diese Säure verwandelt, der andere Bestandtheil des Zuckers aber, die Kohlensäure, in Freiheit gesetzt werde, so müssen 90 Th. (= 1 M. G.) Zucker bei Behandlung mit 264 Th. (= 6 M. G.) Manganhyperoxyd und 294 Th. (= 6 M. G.) Schwefelsäurehydrat 74 Th. (= 2 M. G.) wasserfreie Ameisensäure, 44 Th. (= 2 M. G.) Kohlensäure und 27 Th. = 3 M. G. (neu erzeugtes) Wasser bilden.

Aber das Verhältnifs, in welchem diese Producte auftreten, ist ein ganz anderes als das hier berechnete: es wird nämlich weit mehr Kohlensäure und viel weniger Ameisensäure gebildet — eine Erscheinung, die sich leicht erklären läfst, wenn man weifs, dafs im Processe der höchst stürmischen Reaction des Zuckers, des Hyperoxyds und der Schwefelsäure nicht blos der Zucker oxydirt, sondern auch ein sehr grofser Theil der durch diese Oxydation gebildeten Ameisensäure gesauerstofft und in Kohlensäure verwandelt wird — ein Umstand, der sich leider nicht entfernen läfst. Aus 100 Th. Zucker erhält man selten mehr als 30 Th. (wasserfreie) Ameisensäure.

Bei Behandlung von 37 Th. Aether mit 264 Th. Manganhyperoxyd und 294 Th. Schwefelsäurehydrat erhielt ich keine Ameisensäure, sondern eine nach Weinöl riechende schwefelsaure Flüssigkeit.

Ich mache hier noch einmal darauf aufmerksam, dafs bei der Oxydation des Zuckers aufser Ameisensäure und Kohlensäure, noch eine besondere flüchtige, im isolirten Zustande ölartig erscheinende Materie gebildet wird, welche der rohen Ameisensäure einen höchst stechenden Geruch verleiht und dieselbe unfähig macht, mit Bleioxyd ein leicht krystallisirbares Salz zu geben. Diese in mehrerer Hinsicht merkwürdige Substanz kann von der Ameisensäure nur dadurch getrennt werden, dafs man letztere mit einem Alkali neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit zur Trockne abdampft und das salzige Evaporat mit Schwefelsäure und etwas Wasser destillirt; das Destillat besteht dann aus reiner Ameisensäure, und gibt mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ein in ausgezeichnet langen Prismen krystallisirtes Bleiformicat. Fügt man zum Rückstande in der Retorte etwas Alkohol mit wenig Schwefelsäure vermischt, so erhält man bei wiederholter Destillation immer noch etwas alkoholhaltigen Ameisenäther, welcher dann beim Schütteln mit einer richtigen Menge Aetzkali- oder Natronlauge ameisensaures Kali oder Natron liefert. Dieses Verfahren ist besonders dann zu empfehlen, wenn man bei der Destillation des ameisensauren Kalks oder Bleioxyds mit Schwefelsäure alle Ameisensäure gewinnen will.

Ueber den Schillerstoff;

von Dr. *J. B. Trommsdorff.*

I.

Geschichtliches.

Schon in frühern Zeiten hat man die Erfahrung gemacht, dafs verschiedene Vegetabilien, wenn sie mit heifsem Wasser ausgezogen werden, eine Tinctur geben, die beim durchgehenden Lichte *gelb*, bei reflectirtem aber *violett* oder *blau* erscheint, oder die *doppelfarbig* ist, oder, wie man zu sagen pflegt, *schillert.* Diese Erscheinung ist vielleicht zuerst an dem Aufgufs des *Griesholzes* (Lignum nephriticum officin. Guilandina Moringa Lin.) bemerkt worden [1]).

Der Apotheker Frischmann in Erlangen beobachtete diese Erscheinung noch deutlicher an einem Aufgufs von der alten Rinde der *Rofskastanie* [2]), so wie an der gemeinen *Esche*, desgleichen an einigen Stücken vom *blauen Brasilienholze* (?).

Durch Maceriren des *rothen Santelholzes* mit kaltem Wasser erhielt Nolde [3]) ebenfalls eine Flüssigkeit, die schwach schillerte; auch nahm er diese Erscheinung bei einem Aufgufs von *Quassienholz* wahr.

Löseke [4]) bemerkte zuerst, dafs die Doppelfarbe der Griesholztinctur durch Säuren zerstört, durch Alkalien aber wieder hergerufen ward, und Nose bestätigte diese Erfahrung, als er die Versuche wiederholte.

Fünf Jahre später beschäftigte sich auch Remmler [5])

1) Löseke Materia medic. p. 162.

2) Frischmann in Crells chem. Journ. 5. Thl. S. 5 ff.

3) Nolde ebendaselbst.

4) Löseke a. a. O.

5) Remmler, über die Doppelfarbe der wilden Kastanienrinde; in Göttlings Taschenb. für Scheidek. u. Apoth. Jahr 1785. S. 124.

mit diesem Gegenstande bei Gelegenheit der Bereitung des wässerigen Extracts aus der Rinde der Roſskastanie. Er kochte diese Rinde wiederholt mit Wasser aus, liefs die Decocte absetzen, und dunstete solche bis zur Saftdicke ein. Er fand am andern Tage die Flüssigkeit fast zu einer steifen Gallerte erstarrt, verdünnte sie wieder mit reinem Wasser und liefs die Flüssigkeit durch Fliefspapier gehen, worauf eine weifsliche Masse zurückblieb, die mit Weingeist und Wasser behandelt eine aufserordentlich stark schillernde Flüssigkeit lieferte. Remmler glaubte aus diesen Versuchen folgern zu dürfen, dafs dieser Stoff eine Art einer feinen Seife sey.

Nun scheint es fast, als ob dieser Gegenstand ganz in Vergessenheit gerathen wäre, sonst würde wohl Herr Apotheker Raab [6]) denselben nicht als eine *neue* vegetabilische Substanz angesehen haben. Indessen sind seine angestellten Versuche dankenswerth. Er belegte den Stoff, welcher den wässerigen Flüssigkeiten die Doppelfarbe ertheilte, mit dem Namen *Schillerstoff* und gab mehrere seiner Eigenschaften genauer an. Hr. Dr. Theod. Martius in Erlangen [7]) ertheilte ihm den Namen *Bicolorin*, und Hofr. Kastner schlug den Namen *Polychrom* vor.

Herr Raab hat indessen weder angegeben, aus welchem Vegetabil er seinen Schillerstoff gezogen, noch auf welche Art er ihn dargestellt hat; er sagt blos, dafs er ihn mit etwas Extractivstoff, Harz, einer rothen Farbsubstanz u. s. w. verbunden, erhalten habe, bemerkt aber, dafs man ihn von fremden Beimischungen rein erhalten könne, wenn man die

---

6) Vorläufige Anzeige der Entdeckung des Schillerstoffs, einer neuen vegetabilischen Substanz; vom Apoth. Raab in Kastner's Archiv für die gesammte Naturkunde 10. Bd. S. 121.

7) Martius a. a. O. S. 124.

concentrirte Auflösung des Schillerstoffs mit schwefelsaurem Kupfer versetze, und dieses mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali fälle. Das Kupfercarbonat nehme alle fremdartige Substanzen in sich, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit sey wasserhell und enthalte den Schillerstoff in seiner gröfsten Reinheit. Indessen wird doch natürlich auch in der wasserhellen Flüssigkeit noch schwefelsaures und kohlensaures Kali enthalten seyn. Hr. Raab vermuthet, dafs der Schillerstoff in den Pflanzen in Verbindung mit einer Säure, als ein basisches Salz enthalten sey.

Dr. Martius erhielt den Schillerstoff aus der Rofskastanienrinde, indem er eine wässerige Lösung des Extracts derselben mit essigsaurem Blei im Ueberschufs versetzte, und dann durch kohlensaures Kali das Bleioxyd fällte. Die davon geschiedene Flüssigkeit, welche kaum schwach gelb gefärbt war, schillerte vortrefflich mit azurblauer Farbe. Indessen enthielt die Flüssigkeit neben dem Schillerstoff auch essigsaures Kali.

Nach St. George [8]) soll sich der Schillerstoff durch Behandlung des Rofskastanienrindenabsuds mit thierischer Kohle ziemlich rein darstellen lassen.

Endlich erhält man nach Minor [9]) den Schillerstoff rein, wenn man die Rofskastanienrinde wiederholt mit kaltem Wasser auszieht, die Auszüge mit essigsaurer Bleisolution fällt, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff fällt, die filtrirte Flüssigkeit gelinde abdampft, etwa bis zur Syrupsdicke, und dann ruhig stehen läfst, wo sie zu einer braunen, mit weifsen Körnchen durchmengten Masse erstarrt, und dann durch kaltes Wasser die weifsen Körnchen, welche

8) Frd. v. St. George in Buchners Repert. für die Pharmac. 27. Bd. S. 425.

9) Minor in Brandes Archiv 38. Bd. S. 130.

der Schillerstoff sind, von dem gefärbten Extract zu trennen sucht.

Es scheint in der That als wenn Minor zuerst diesen Stoff ganz rein dargestellt habe. Er beschreibt die Eigenschaften desselben folgendermafsen: Weifse unregelmäfsige Krystalle, von weidenrindenartigem Geschmack; die kleinste, kaum wägbare Menge desselben ertheilt dem Wasser die Eigenschaft stark blau zu schillern. Säuren, auch in geringer Menge, zerstören diese Färbung, Alkalien rufen sie wieder hervor. Der reine Stoff löst sich in 300 Theilen kaltem Wasser, und 120 Th. absolutem Alkohol, und 100 Th. Alkohol von 82 Procent (Richter), 80 Th. rectificirtem Alkohol, noch leichter aber in alkalisirtem oder auch in angesäuertem Wasser auf. Er löst sich weder in Aether noch in Terpentinöl auf. Salpetersäure zerstört die schillernde Eigenschaft dieses Stoffes so, dafs sie durch Alkalien nicht wieder hergestellt werden kann. Alkalien färben den Schillerstoff gelb, ohne jedoch seine schillernde Eigenschaft zu vernichten.

Ein noch einfacheres Verfahren, den Schillerstoff aus der Rofskastanienrinde darzustellen, gab später Hr. Kalkbrunner [10]) an. Man digerirt die gepulverte Rinde der Rofskastanie mit der sechsfachen Menge Alkohol von 0,85 spec. Gew., erhitzt denselben zuletzt bis zum Sieden und filtrirt heifs. Die erhaltene Tinctur zieht man bei gelinder Wärme ab, bis auf ohngefähr $^1/_{10}$ ihres Volumens, worauf sich dann aus dem bleibenden Rückstande nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte der Schillerstoff in weifsen körnigen Krystallen absetzen soll, die durch Abspülen mit kaltem Wasser von anhängenden extractiven Theilen gereinigt werden. Hr. Kalkbrunner empfiehlt den Schillerstoff zur Bereitung schillernder Liqueure.

---

10) Kalkbrunner in Buchner's Repert. 44. Bd. S. 211.

II.

Eigene Versuche, die Darstellung und Eigenschaften des Schillerstoffs betreffend.

Die Darstellung des Schillerstoffs nach Kalkbrunner's Angabe schien mir vorzüglicher als die andern Verfahrungsarten, vorzüglich aber auch deshalb beachtungswerth zu seyn, weil hierbei der Einfluſs fremder Stoffe möglichst vermieden wird. Indessen fiel das Resultat nicht so günstig aus, als ich erwartet hatte, wie wir gleich sehen werden.

32 Unzen trockene, sehr fein zerschnittene Roſskastanienrinde wurden mit 180 Unzen Alkohol von 80 Proc. (Richter) übergossen, digerirt, endlich bis zum Sieden erhitzt, heiſs abgegossen, der Rückstand gepreſst, und nochmals mit 72 Unzen Alkohol auf gleiche Art behandelt. Die dunkelbraunen, sehr zusammenziehend schmeckenden Tincturen wurden bis auf etwa $1/10$ Rückstand abdestillirt, und letzterer in einer Porcellanschale mehrere Tage ruhig hingestellt. Es schied sich allerdings eine weiſse körnige Substanz ab, von Ansehen dem weiſsen Mohnsaamen gleichend, allein sie war in einer theils pulverartigen braunen, theils weichern braunen extractförmigen Masse sehr zerstreut. Durch Behandeln mit kaltem Wasser lieſsen sich diese wohl groſsentheils fortschaffen, allein es löste sich auch ein groſser Theil der weiſsen Körnchen mit auf, und die unaufgelöst bleibenden waren immer noch mit einem groſsen Theil färbendem Stoffe verbunden. Ein Theil der weiſsen Substanz wurde mit starkem Alkohol geschüttelt, und zwischen Flieſspapier gepreſst, worauf der Schillerstoff völlig weiſs und rein zurückblieb.

Der Alkohol hatte indessen mit den färbenden Theilen doch auch viel Schillerstoff aufgelöst, der sich beim Verdunsten nicht wieder abscheiden lieſs.

Die übrige Masse versuchte ich nun mit verdünnter Schwe-

felsäure zu behandeln. Diese verband sich allerdings mit einem grofsen Theile des Gerbestoffs zu einer bröcklichen, gleichsam harzähnlichen Masse, ohne bedeutend auf den Schillerstoff zu wirken. Als ich nun diese Masse mit Wasser durcharbeitete, so liefs sich auch ein Theil Schillerstoff mechanisch abscheiden, jedoch nur in einem unreinen Zustande, und ein grofser Theil des Schillerstoffs hatte sich wieder von Neuem aufgelöst.

Die vom Schillerstoff abgegossenen Flüssigkeiten gaben zwar durch Verdunsten noch eine sehr geringe Menge Schillerstoff, jedoch unrein; aber die Flüssigkeit, welche nichts mehr ausgab, schillerte noch eben so stark wie zuvor, enthielt also gewifs noch vielen Schillerstoff, der sich aber nicht weiter ausscheiden liefs. Späterhin fand ich, dafs eine dünne wässerige Auflösung des Schillerstoffs sich zersetzt, wenn sie lange Zeit stehen bleibt.

Um den erhaltenen Schillerstoff absolut rein darzustellen, ward derselbe mit reinem Aether behandelt, der in der gewöhnlichen Temperatur davon nichts, und beim Sieden sehr wenig davon auflöste. Setzte ich beim Erwärmen doppelt so viel Alkohol zu, als der Aether am Gewichte betrug, so erfolgte eine bessere Auflösung, noch besser aber, nachdem noch eine kleine Quantität Wasser zugesetzt worden. Die Auflösung besafs eine gelbliche Farbe und wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf sich ein fast farbloser Schillerstoff ausschied. Dieser ward von Neuem in kochendem Wasser aufgelöst, und heifs filtrirt. Auf dem Filter blieb eine geringe Menge einer gelbbräunlichen harzigen Masse zurück, die durchgelaufene Flüssigkeit aber liefs bei dem Erkalten ein völlig farbloses Pulver fallen, das reiner Schillerstoff war. Die davon abgegossene Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten bei der Abkühlung noch etwas Schillerstoff, der aber noch gelblich gefärbt war.

Die Ausbeute war indessen doch sehr gering, denn die Menge des gewonnenen reinen Schillerstoffs betrug im Ganzen doch nicht mehr als 80 Gran. Gewifs geht bei dieser Arbeit ein grofser Theil des Schillerstoffs verloren. Ich versuchte daher ein anderes Verfahren.

32 Unzen grob gepulverte Rofskastanienrinde wurden einige Male mit Wasser ausgekocht, die Decocte nach dem Erkalten filtrirt und in zwei Theile getheilt.

Die eine Hälfte des Decocts versetzte ich mit Kalkhydrat, und liefs es damit einige Tage in einer verstopften Flasche in Berührung, schüttelte das Ganze öfters um und brachte es dann auf ein Seihezeug. Auf demselben blieb zwar ein braungefärbtes Kalkhydrat zurück, wahrscheinlich eine Verbindung aus Gerbestoff und Kalk, aber die filtrirte Flüssigkeit schien noch eben so gefärbt als zuvor, und enthielt vielen Kalk gelöst, der durch einen Strom von kohlensaurem Gas niedergeschlagen wurde. Nach Entfernung des Niederschlags erhielt ich eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich aber bei der Verdunstung durchaus kein Schillerstoff absetzte. Sie trocknete endlich zu einem braunen Extracte ein. Indessen schien der Schillerstoff durch den ätzenden Kalk wenigstens nicht ganz zersetzt worden zu seyn, denn wenn man eine geringe Menge des Extracts in Wasser auflöste, so erhielt man eine Flüssigkeit, welche sehr lebhaft schillerte, wenn sie mit vielem Wasser verdünnt wurde.

Die andere Hälfte des Decocts ward gleich im Wasserbade zur Extractdicke eingedickt, und das Extract dann mit Alkohol behandelt. Hier wurde allerdings Schillerstoff ausgezogen, und konnte abgeschieden werden; aber die Menge desselben war nicht bedeutender, als wenn die Rinde geradezu mit Alkohol behandelt wurde, und es traten die nämlichen Schwierigkeiten bei der Absonderung ein.

Vielleicht würde sich ein besseres Resultat ergeben, wenn

man das Wasser vermied und die Rinde mit einem schwächern Alkohol und Kalkhydrat zugleich behandelte. Dieses Verfahren hat sich sehr bewährt erzeigt bei der Gewinnung des Santonin und verschiedener anderer Pflanzenstoffe. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt.

32 Unzen Rinde gröblich gepulvert wurden mit 28 Unzen Kalkhydrat vermengt, und mit 96 Unzen Alkohol von 50 Procent B. digerirt. Die erhaltene Tinctur war blafsgelb gefärbt und wurde filtrirt. Nachdem ein grofser Theil des Alkohols davon abdestillirt worden, wurde der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich eine weifsliche Substanz ab, die im Filter gesammelt wurde und sich wie eine harzige Kalkseife verhielt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit schillerte nur schwach, und gab bei weiterer Behandlung etwas Schillerstoff aus, jedoch betrug die Menge desselben äufserst wenig, und derselbe war dennoch mit einer beträchtlichen Menge einer braunen extractförmigen Masse umhüllt, von welcher er nur mit Mühe und Verlust befreit werden konnte.

16 Unzen gepulverte Rofskastanienrinde wurden nun durch blofses Aufgiefsen mit heifsem Wasser ausgezogen, die Infusa aber mit einer Auflösung von essigsaurem Blei (Bleizucker), die im Ueberschufs zugesetzt wurde, gefällt. Es bildete sich ein reichlicher gelbbrauner Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen wurde. Die davon abgesonderte Flüssigkeit war blos schwach weingelb gefärbt. Nachdem das überschüssige essigsaure Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt und das entstandene Schwefelblei abgesondert worden, besafs die Flüssigkeit fast keine Farbe mehr, allein bei dem Abdunsten im Wasserbade färbte sie sich doch wieder, und liefs beim Erkalten einen blafsgelb gefärbten Schillerstoff fallen, dessen Menge jedoch sehr wenig betrug. Aus der abgeschiedenen

Flüssigkeit konnte nichts mehr erhalten werden, diese trocknete zu einer braunen extractförmigen Masse ein.

Der erhaltene Schillerstoff wurde in ätherhaltigem Alkohol gelöst, und die Auflösung heifs filtrirt. Auf dem Filter blieb ein brauner extractförmiger Stoff, aus der Auflösung aber schied sich ein fast farbloser Schillerstoff ab, der bei nochmaliger Behandlung völlig ungefärbt erschien. Die Menge desselben betrug aber nur 50 Gran.

Dieses Verfahren ist zwar allerdings nicht zu verwerfen, indessen ist es umständlich und dennoch die Ausbeute gering.

Noch versuchte ich auch die Anwendung der Säuren. 16 Unzen gepulverte Rinde wurden mit 110 Unzen Wasser, dem 2 Unzen concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden, einige Tage lang macerirt. Es entstand eine braune schwach schillernde Flüssigkeit. Aetzammoniak brachte einen Niederschlag hervor, der durch ein Filter abgeschieden wurde. Die filtrirte Flüssigkeit schien unverändert, und schillerte stärker als zuvor. Ein neuer Zusatz von Aetzammoniak brachte noch einen Niederschlag hervor, der mit dem erstern vereinigt wurde. Diese Niederschläge stellten nach dem Trocknen eine braune zerreibliche Masse dar, die sich sowohl in ätherhaltigem als auch in reinem Alkohol beim Erwärmen fast ganz löste, aber keinen Schillerstoff enthielt.

Die filtrirte Flüssigkeit, aus welcher die Niederschläge abgesondert waren, schillerte sehr stark; sie wurde im Wasserbade zur Extractdicke verdunstet, und dann kochend mit Alkohol von 80 Proc. behandelt. Es hatte sich sehr viel aufgelöst, aber die braune geistige Auflösung liefs beim Erkalten nichts fallen. Beim Verdunsten krystallisirte sich aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit salzsaures Ammoniak heraus, aber es konnte kein Schillerstoff abgeschieden werden. Weder durch neue Behandlung mit Alkohol, ätherhaltigem

Alkohol, Wiederauflösen u. s. w., kurz auf keine Weise erhielt ich Schillerstoff.

Es würde zu ermüdend seyn, wenn ich noch alle die vergeblichen Versuche erzählen wollte, die ich angestellt habe, um zu einem bessern Resultate zu gelangen. Es mag daher genügen, noch das Verfahren zu beschreiben, welches mich zum Ziel brachte, wenigstens gab es mir die gröfste Ausbeute an reinem Schillerstoff, und ein Pfund guter trockener Rinde lieferte im Durchschnitt 3 Drachmen reinen Stoff. Es ist folgendes:

10 Pfund gepulverte Rinde werden in einer Destillirgeräthschaft mit der sechsfachen Menge Alkohol von 80 Proc. übergossen, und anfangs gelindes Digestionsfeuer gegeben, dann die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und noch warm abgeseiht, der Rückstand abermals mit halb so viel Alkohol übergossen, damit eben so verfahren, und der Rückstand ausgepreſst.

Die Tincturen läſst man absetzen, oder filtrirt sie gleich durch Druckpapier, und zieht dann in gelinder Wärme so viel Alkohol ab, daſs der Rückstand etwa noch den achten Theil des anfänglichen Volumens beträgt, und läſst ihn in einer offenen Schale mehrere Wochen lang stehen. Der unreine Schillerstoff, welcher sich abgesondert hat, wird durch eiskaltes Wasser möglichst ausgeschlemmt von anhängenden färbenden pulverartigen Theilen und von der extractförmigen Masse, dann wiederholt in der möglichst kleinsten Menge ätherhaltigem Alkohol siedend aufgelöst, woraus er sich nach dem Erkalten ausscheidet, und zwischen Druckpapier gepreſst wird. Dieses wiederholt man aber so oft, bis er schneeweiſs geworden ist, und bis er beim Verbrennen im Platintiegel keine Spur mehr von Asche hinterläſst.

Alle hierbei abfallenden Flüssigkeiten aber werden sorgfältig gesammelt, die Papiere mit Wasser ausgewaschen und

mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, die vom abgeschiedenen Schillerstoff übrig blieb. Zu dem Ganzen schüttet man nun so lange eine Auflösung von Hausenblase (anstatt derselben kann auch ein gewöhnlicher heller Tischlerleim dienen), als sich noch gerbestoffhaltiger Leim absondert. Dieser scheidet sich sehr reichlich aus als eine elastische braune Masse, die man recht tüchtig mit heifsem wässerigem Alkohol auskuetet und absondert. Die von dieser Masse gewonnenen Flüssigkeiten engt man nun wieder durch gelindes Verdunsten etwas ein, und läfst sie lange ruhig stehen, worauf sich noch ein grofser Theil gefärbter Schillerstoff absondert, der nun wieder auf die schon angezeigte Art gereinigt wird.

Hier wird man nun wieder eine Quantität einer geistig wässerigen Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem man sie etwas verdunstet hat, noch einen guten Theil Schillerstoff gibt, den man ebenfalls reinigt. Eine weitere Bearbeitung der abfallenden Flüssigkeiten lohnt aber die Mühe nicht.

Der reine Schillerstoff ist durchaus farblos und stellt gewöhnlich ein sehr lockeres Pulver dar, das sich an das Papier anhängt und das Ansehen einer kohlensauren Magnesia besitzt.

Aus einer heifsen concentrirten Auflösung in Alkohol scheidet er sich bei dem Erkalten pulverförmig ab, erfolgt aber die Erkaltung sehr langsam, oder enthält die Auflösung noch einige färbende Theile, so scheidet er sich in kleinen zusammengehäuften Körnchen ab, die dem unbewaffneten Auge oder auch unter einer gewöhnlichen Loupe nichts Krystallinisches darbieten, aber bei einer starken Vergröfserung nimmt man deutlich wahr, dafs es Zusammenhäufungen von zarten nadelförmigen Krystallen sind.

Der Geschmack des reinen Schillerstoffs ist bitterlich, in der That dem Geschmack der Weidenrinde etwas ähnlich.

Geruch besitzt dieser Stoff nicht.

Ein Theil reiner Schillerstoff löst sich in 12,66 Theilen kochendem Wasser völlig auf. Bei dem Erkalten gerinnt alles zu einer zusammenhängenden lockern voluminösen weifsen Masse. Bringt man diese auf ein Filter, so tropft kaum ein Viertel des zur Auflösung genommenen Wassers ab. Gelinde getrocknet stellt der ausgeschiedene Schillerstoff eine lockere Masse dar, welche fast das Ansehen der Borsäure besitzt, unter einer starken Vergröfserung bemerkt man aber, dafs es keine Blättchen, sondern Zusammenhäufungen von zarten Nadeln sind. Ich vermuthete, dafs der auf diese Art ausgeschiedene Schillerstoff ein Hydrat sey, und suchte den Wassergehalt desselben auszumitteln, allein es gelang mir nicht ein festes Verhältnifs auszumitteln. Ich trocknete den Stoff in dem bekannten Liebig'schen Apparate, so wie auch unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure aus, konnte aber keine zusammenstimmenden Resultate erhalten. War der Schillerstoff so lange in der Temperatur von 100° Cent. ausgetrocknet, bis sich sein Gewicht nicht mehr verringerte, und der Luft ausgesetzt, so nahm er höchstens 0,5 bis 0,75 Procent wieder am Gewichte zu.

Kaltes Wasser von 10,5° Cent. löst von dem ausgetrockneten reinen Schillerstoff nur $\frac{1}{672}$ seines Gewichts auf; enthält aber der Schillerstoff noch färbende extractive Theile, so ist er auflöslicher.

Wasser von 25° C. löst $\frac{1}{576}$ seines Gewichts reinen trockenen Schillerstoff auf.

Eine wässerige Auflösung, die $\frac{1}{672}$ ihres Gewichts Schillerstoff enthält, ist farblos wie Wasser, und schillert schwach blau; versetzt man sie aber mit Brunnenwasser, so schillert sie weit stärker und reflectirt ein herrliches Himmelblau.

Ein Theil Schillerstoff macht 1 Million und 500000 Theile Wasser noch schillernd. Dieses scheint aber noch nicht die äufserste Grenze der Verdünnung zu seyn, denn bei einer

noch stärkern Verdünnung kann man immer noch einiges, wiewohl sehr schwaches Schillern beobachten, das man am besten auf der Oberfläche wahrnehmen kann, wenn sich die Flüssigkeit in einer weiten Glasschale befindet, die auf einem schwarzen Tische steht.

Die Theil Schillerstoff braucht 24 Theile siedenden Alkohol von 0,798 spec. Gew. zur Auflösung. Nach dem Erkalten scheidet sich der gröfste Theil als eine überaus lockere Masse wieder ab, die vielleicht als ein Alkoholat betrachtet werden kann.

Absoluter Aether löst eine kaum bestimmbare Menge von dem trockenen reinen Schillerstoff auf; enthält aber der Aether etwas Wasser, oder ist der Schillerstoff feucht, so erfolgt eine bessere Auflösung.

Ein Theil Schillerstoff braucht 17 Theile eines siedenden Gemisches aus 1 Theil Aether und 5 Theilen absolutem Alkohol. Die Auflösung schillert nur schwach; läfst man aber einen Tropfen derselben in eine grofse Menge Wasser fallen, so schillert dieses dann sehr stark. So wie die ätherhaltig alkoholische Auflösung erkaltet, läfst sie Schillerstoff fallen, und in der völlig erkalteten Auflösung bleibt bei einer Temperatur von 10,5° C. nur $^1/_{90}$ Schillerstoff aufgelöst.

Die kalte wässerige Auflösung, die nur $^1/_{672}$ Schillerstoff aufgelöst enthält, verliert augenblicklich die Eigenschaft zu schillern, wenn sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure versetzt wird. Die Auflösung bleibt farblos, schillert aber nicht im Geringsten mehr. Auch Borsäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure und selbst Essigsäure heben das Schillern auf, doch braucht man, besonders von der letzteren mehr, als von den erst genannten Säuren, wenn dieser Erfolg stattfinden soll. Wenig Tropfen Ammoniak, oder Kali-, Natron-,

oder Kalk- oder Barytlösung rufen das Schillern sogleich wieder hervor.

Alle alkalische Basen erhöhen die schillernde Eigenschaft des Stoffs ungemein, färben aber die Auflösung gelb, ohne einen Niederschlag oder nur eine Trübung zu bewirken. Selbst in der heifsen gesättigten Auflösung des Schillerstoffs bringt weder Kalk-, noch Baryt-, noch Strontianwasser einen Niederschlag hervor, und eben so wenig thun dieses kohlensaures und ätzendes Kali. Je concentrirter die Auflösung der Base, desto gelber färbt sich die Auflösung des Schillerstoffs, aber das Schillern vermehrt sich auch ungemein, und auch die Auflöslichkeit des Schillerstoffs wird durch Basen vermehrt. Eine heifse gesättigte wässerige Auflösung des Schillerstoffs, die beim Erkalten gerinnen würde, bleibt klar und setzt nichts ab, wenn sie mit etwas Kali- oder Natronauflösung oder mit Barytwasser versetzt ist. Säuren heben das Schillern durchaus wieder auf, und durch Alkalien kann es von Neuem hervorgebracht werden. Die gelbe Farbe, welche indessen die Auflösung des Schillerstoffs durch Alkalien angenommen hat, kann durch Säuren zwar etwas blässer gemacht, aber nicht wieder ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Chlorwasser färbt die wässerige Auflösung des Schillerstoffs augenblicklich roth, dann braunroth, hernach dunkelgelb, und das Schillern ist verschwunden. Setzt man Kalk- oder Barytwasser hinzu, so färbt sich die Auflösung noch dunkler gelb, bleibt aber klar und schillert wieder sehr stark.

Die wässerige Auflösung des Schillerstoffs, so wie auch die geistige oder alkoholische, färbt die Lackmustinctur bleibend roth. Der Schillerstoff verhält sich demnach wie *eine Säure*, welche vielleicht mit dem Namen *Schillersäure* belegt werden könnte; aber das Sättigungsverhältnifs derselben mufs sehr gering seyn, da schon eine sehr geringe Menge einer Base die saure Reaction aufhebt. Es lag mir viel daran, nicht

nur das Sättigungsverhältnifs zu bestimmen, sondern auch die neutralen Verbindungen kennen zu lernen, welche der Schillerstoff mit den Basen bilden würde, aber hier traten Schwierigkeiten ein, die ich noch nicht besiegt habe, wie ich später erzählen werde.

Wenn man den Schillerstoff im Platintiegel der Weingeistflamme aussetzt, so schmilzt er unter starkem Aufblähen gleich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die einen dicken weifsen Dampf ausstöfst, der fast wie verbrannter Zucker riecht und sich bald mit heller Flamme entzündet. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück, die beim fortgesetzten Glühen bei dem Zugange der Luft völlig verschwindet und keine Spur von einem Rückstand hinterläfst.

Erhitzt man den trockenen Schillerstoff in einer gläsernen Retorte über der Lampe, so erscheinen bald dunkelgelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse zu einer orangegelben Masse verdichten, dann geht etwas gelbbraunes Brenzöl über, und nur sehr wenig Gas entwickelt sich. In der Retorte bleibt nach starkem Glühen eine sehr voluminöse, fast metallisch glänzende Kohle zurück, die im Platintiegel vollkommen verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Bringt man nach beendigter Destillation etwas Wasser in die Vorlage, so löst sich beim Umschütteln alles zu einer etwas brenzlich riechenden, trüben, gelben, säuerlichen Flüssigkeit auf, in der einige ölige Theile und wenig gelbliche Flocken schwimmen. Die Flüssigkeit und die aus dem Halse der Retorte herabgeflossene gelbliche Masse reagiren stark sauer, entwickeln aber beim Erwärmen mit ätzendem Kali durchaus keine Spur von Ammoniak, woraus sich auf die Gegenwart des Azots in dem Schillerstoff hätte schliefsen lassen.

Diese Versuche aber verdienen noch einmal sorgfältig studirt zu werden.

Ich versuchte nun das Sättigungsverhältnifs des Schillerstoffs mit sehr verschiedenen Basen zu bestimmen, aber ich habe keine zusammenstimmenden Resultate erhalten können. Eine Hauptschwierigkeit liegt wohl darin, dafs bei der Verbindung der Basen mit dem Schillerstoff gewifs ein Theil desselben zersetzt wird, welches die mehr oder weniger dunkle Farbe anzudeuten scheint, welche durch den Zusatz einer Säure nicht ganz entfernt werden kann. Ich habe versucht, den Schillerstoff im luftleeren Raume mit Basen in Berührung zu bringen, aber der Erfolg blieb derselbe, so dafs also nicht der Luft die Veränderung zuzuschreiben ist, wie dieses bei den gallussauren Salzen der Fall ist. Ich habe versucht, den Schillerstoff mit kohlensaurem und reinem Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde etc. zu verbinden, aber bei den erstern leichtauflöslichen Alkalien war ein Ueberschufs von Base nicht zu vermeiden und nicht abzuscheiden, auch gaben alle diese Auflösungen keine Krystalle, sondern trockneten zu mehr oder weniger braunen, in Wasser und in Alkohol leicht auflöslichen formlosen Massen ein, die einen bittern Geschmack besafsen und mit Wasser prächtig schillernde Auflösungen gaben.

Die Auflösung des Schillerstoffs gab mit keinem einzigen Metallsalze irgend einen Niederschlag, und selbst wenn sie mit irgend einer Base verbunden, war dieses der Fall nicht.

Ich gebe indessen noch nicht alle Hoffnung auf, diesen Gegenstand näher zu erörtern, und werde denselben zu einer gelegenern Zeit wieder aufnehmen. — Unterdessen schien es mir doch nicht überflüssig die elementare Zusammensetzung dieses Stoffs kennen zu lernen, und trug diese Arbeit meinem Sohne Herrmann auf, der sie mit grofser Sorgfalt ausgeführt hat. Ich füge sie hier bei.

Zusammensetzung des Schillerstoffs;

von *Herrmann Trommsdorff.*

Zu nachstehenden, nach Liebig's Methode angestellten Analysen diente vollkommen reiner Schillerstoff, der bei + 100° C. im Liebig'schen Apparate bis zu aufhörendem Gewichtsverlust einem Strom trockener Luft ausgesetzt worden war.

Analyse I. 0,614 Grm. Substanz gaben 1,165 Kohlensäure und 0,279 Wasser.

Analyse II. 0,537 Grm. Substanz gaben 1,015 Kohlensäure und 0,241 Wasser.

Analyse III. 0,679 Grm. Substanz gaben 1,288 Kohlensäure und 0,298 Wasser.

Die aus diesen Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.
Kohlenstoff	52,464	52,263	52,452
Wasserstoff	5,048	4,986	4,876
Sauerstoff	42,488	42,751	42,672
	100,000	100,000	100,000

Den Analysen entsprechen folgende Atome:

Atome.			Die aus Atomen berechnete Analyse.
Kohlenstoff	8 = 611,496	=	52,370
Wasserstoff	9 = 56,158	=	4,809
Sauerstoff	5 = 500,000	=	42,821
	1167,654		100,000

Das Mischungsgewicht konnte noch nicht bestimmt werden, da es noch nicht gelang eine feste Verbindung des Schillerstoffs mit einer Base darzustellen. Sehr merkwürdig ist der grofse Sauerstoffgehalt des Schillerstoffs.

weifsem holzigem Splint besetzt, hellroth ins Braune, fast zimmtfarben, zum Theil mit einem Stich ins Violette. Die Rinde ist sehr brüchig, der Bruch matt, körnig, heller als die untere Fläche. Geruchlos, der Geschmack stark, aber nicht unangenehm bitter und etwas herb, fast chinaartig. (Anfangs April gesammelte frische Wurzelrinde von *Cornus mascula* hat im Ansehen viel Aehnlichkeit mit derselben, schmeckt aber im frischen Zustande sehr herb adstringirend, ohne merkliches Bitter, eben so die Rinde vom Stamm. Auch die Wurzel- und Stammrinde von *Cornus sanguinea* schmeckte frisch blos stark adstringirend.)

Chemische Versuche.

I. Sieben Drachmen gepulverte Rinde wurden mit kaltem Wasser nach der sogenannten Deplacirungs-Methode behandelt, d. h. man legte etwas Baumwolle in die Röhre eines Glastrichters, wo sich diese anfing zu erweitern, brachte das Pulver darauf, drückte es ein wenig ein und übergofs es wiederholt mit kaltem Wasser, bis das Durchlaufende nur wenig gefärbt mehr erschien. Die ersten Auszüge waren ziemlich gesättigt braunroth gefärbt und schmeckten stark bitter, zugleich adstringirend.

Aetzkalilösung bewirkte anfangs keine merkliche Veränderung in dem wässerigen Auszuge, später entstand eine gallertartige Verdickung.

Kohlensaures Natron veranlafste kaum merkbare Trübung.

Aetzammoniak verdunkelte den Auszug ohne die geringste Trübung.

Iodtinctur veranlafste weifsliche Trübung.

Salpetersäure gleichfalls.

Gallustinctur bewirkte durchaus keine Trübung oder Veränderung.

Salzsaure Eisenoxydlösung färbte aber den Auszug intensiv schwarzblau.

Nach diesen Reactionen war die Gegenwart eines organischen Alkali's in dem wässerigen Auszuge höchst zweifelhaft; und ich glaube nicht, dafs ein solches in Pflanzentheilen, die so reich an eisenbläuendem Gerbestoff sind, enthalten ist. Dennoch versuchte man die weitere Reinigung und Trennung der mittelst Wasser ausgezogenen Bestandtheile, besonders des bitteren Stoffes vom Gerbestoff. Man versetzte ihn mit etwas feuchtem Bleioxydhydrat und schüttelte tüchtig. Die Flüssigkeit war nach einiger Zeit nur noch blafsgelb gefärbt und schmeckte jetzt rein bitter; salzsaure Eisenoxydlösung verdunkelte sie nicht mehr. Sie wurde im Wasserbade bis auf weniges verdampft, dann mit Aether geschüttelt, welcher weder Farbe noch Geschmack annahm. Man setzte jetzt Alkohol zu und schüttelte; die ätherisch weingeistige Flüssigkeit färbte sich jetzt gelblich und schmeckte bitter. Das wässerige Extract wurde sofort mit Aetherweingeist und zuletzt absolutem Alkohol erschöpft, bis auch dieser nichts mehr aufnahm. Es blieb eine bräunliche klebende Masse A zurück, die nur wenig bitter mehr schmeckte.

Der ätherweingeistige Auszug wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand noch ferner im Wasserbade erhitzt, bis er fast trocken war. Man erhielt 41 Gran einer hellbraunen, zähen, extractartigen Masse von äufserst bitterm Geschmack und saurer Reaction. Diese wurde wieder mit Wasser verdünnt, wobei sie sich trübte, filtrirt und das Filtrat mit ohngefähr dem Doppelten Alkohol versetzt. Ein Theil wurde mit wenig Blutlaugenkohle geschüttelt, dann filtrirt. Das Filtrat war etwas entfärbt, hinterliefs aber beim Verdampfen wieder ein ziemlich braungefärbtes sauerreagirendes Extract. Man behandelte nun den andern Theil mit neuen Mengen Blutlaugenkohle, bis eine Probe des ziemlich

verdünnten Filtrats fast ungefärbt erschien; aber auch jetzt erhielt man wieder beim Verdampfen eine bräunliche extractartige Masse. Durch diese Behandlung mit Thierkohle hatte sich das Bitter fast bis auf ein Drittel vermindert. Bei einem Versuch, es wieder aus der Kohle mittelst Alkohol und Ammoniak zu erhalten, erhielt man nur einen faden Auszug ohne alle Bitterkeit. Man behandelte nun sämmtliches bittere Extract anfangs mit absolutem Alkohol, welcher damit eine trübe Lösung gab. Das sich ablagernde schmeckte noch bitter, anfangs mit einer Empfindung von schwachem Süfs. Zusatz von Aether trübte die geistige Lösung auch, doch verschwand hierbei nicht der bittere Geschmack. Man versetzte es daher so lange mit Aether, als Trübung entstand; nach Ablagerung des Trübenden erschien die Flüssigkeit noch sehr blafs gelblich gefärbt. Da Blutlaugenkohle die Entfärbung nicht vollständig bewirkte, und man hierbei auch grofsen Verlust hatte, so versetzte man die Flüssigkeit mit etwas trockenem Bleioxydhydrat, welches sich damit schmutzig graubräunlich färbte. Von dem jetzt fast wasserklaren Filtrat destillirte man den Weingeist und Aether ab, bis auf etwa ½ Drachme Rückstand, welcher eine etwas trübe, wenig gefärbte, dickliche Flüssigkeit bildete, mit einigen dunkelgefärbten, auf der Oberfläche schwimmenden, balsamartigen Tröpfchen vermengt. Die Flüssigkeit schmeckte aufserordentlich bitter und reagirte sauer. Ob diese saure Reaction ihr als solche allein zukommt, oder vielleicht mit von bei der Destillation des Aethers gebildeter Lampensäure herrührt (vergl. Bd. V. S. 66. dieser Annalen), konnte bei der geringen Menge der Substanz nicht entschieden werden; dafs übrigens die saure Reaction ihr an sich schon zukommt, beweist eine kleine Probe, welche man der freiwilligen Verdunstung überliefs, wo also keine Lampensäure sich bilden konnte, und die gleichfalls einen sauer reagirenden Rückstand hinterliefs. Man überliefs die Flüssigkeit

der freiwilligen Verdunstung, nach 12 Stunden zeigten sich Andeutungen von Krystallisation. Die Probe, von welcher der Aether durch freiwillige Verdunstung entfernt wurde, bildete bereits zierliche, sternförmige Gruppen von zarten atlasglänzenden Kryställchen. Nach zwei Tagen hatte sich auch die ganze Masse in Krystallhäutchen von derselben Beschaffenheit verwandelt, nur waren sie mehr bräunlich.

Diese krystallisirbare bittere Substanz war sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch Aether nahm sie, jedoch etwas schwierig im möglichst reinen Zustande auf, im unreinen Zustande wirkte er kaum darauf.

Aetzammoniak bewirkte in der wässerigen Lösung keine Trübung, sondern verdunkelte sie nur ein klein wenig.

Aetzkalilauge verhielt sich eben so.

Gallustinctur bewirkte gar keine Veränderung.

Iodtinctur verdunkelte sich damit durch sich ausscheidendes Iod.

Kalkwasser trübte sich nicht damit.

Salzsaure Eisenoxydlösung bewirkte weder Färbung, noch sonst eine Veränderung.

Salzsaure Barytlösung verhielt sich gleichfalls indifferent.

Bleizuckerlösung veranlafste auch keine Trübung.

Bleiessig veranlafste Trübung und Ausscheidung eines körnigen Niederschlags.

Etwas von der Lösung wurde mit Bleioxydhydrat geschüttelt und gelinde erwärmt. Der bittere Geschmack verschwand nicht merklich. (Vergl. hiemit Versuch VI. S. 221.) Man liefs es noch einige Zeit unter öfterm Umschütteln stehen und filtrirte, das Filtrat schmeckte noch bitter, doch hatte es an Intensität verloren.

Sublimatlösung veranlafste keine Trübung.

Silbersolution einen häufigen, weifsen, krystallinischen Niederschlag, der bei Lichtausschlufs nach 24 Stunden keine

Veränderung zeigte; beim Erhitzen veränderte sich derselbe auch nicht (die Substanz enthielt also keine Lampensäure); Zusatz von Salpetersäure machte ihn nur theilweise verschwinden, aber bei beträchtlicher Verdünnung mit Wasser verschwand derselbe vollständig.

Beim Erhitzen der Substanz im Platinlöffel schmolz sie leicht, schwärzte sich später unter Entwickelung brenzlicher, nicht ammoniakalischer weifser Nebel, entzündete sich, brannte mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer sehr aufgelockerten Kohle, welche beim anhaltenden Glühen unter Luftzutritt vollständig verschwand. Man erhitzte etwas mit Aetzkalilauge in einer Glasröhre. Durch den Geruch konnte man keine Ammoniakentwickelung wahrnehmen. Als das Gemisch fast trocken war entwickelte es beim fernern Erhitzen denselben Geruch, welcher sich bei der Einwirkung des Aetzkali's auf Papier bei der Kleesäurebildung entwickelt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstöpsel über die Röhre gehalten bildete von Zeit zu Zeit wenige weifse Nebel.

Hiernach mufs die bittere Substanz der Wurzelrinde von *Cornus florida* als ein eigenthümlicher organischer Stoff angesehen werden, der eher zu den Säuren, als zu den Basen zu zählen ist. Ob er wirklich stickstoffhaltig ist, wie die Reactionen mit Salzsäuredampf beim Verkohlen mit Kali anzuzeigen scheinen, kann nur durch eine genaue Elementaranalyse entschieden werden.

Die in Aether und Weingeist unlösliche Masse A vermischte man mit wenig Wasser, womit sie eine trübe Lösung gab. Man liefs ablagern und versetzte die klare wässerige Lösung mit schwachem Weingeist, bis keine Trübung mehr entstand. Diese reagirte weder sauer noch basisch, schmeckte schwach bitterlich. Starker Weingeist fällte sie in weifslichen Flocken, Kalkwasser trübte sie sehr schwach, Bleizucker verdickte sich damit vollständig weifslich, auch Kleesäure trübte

sich damit beträchtlich, Sublimatlösung veranlafste anfangs kaum opalisirende Trübung, später aber stärkere, Aetzammoniak eben so, salzsaures Eisenoxyd bewirkte braune Verdunkelung ohne Trübung. Etwas davon wurde erhitzt und eingeäschert, unter brenzlichem Geruch verkohlte der Rückstand mit Flamme und hinterliefs viel einer weifsen Asche, die alkalisch schmeckte und reagirte. Salzsäure bildete unter Brausen damit eine etwas trübe Lösung, Aetzammoniak vermehrte die Trübung ein wenig. Kleesäure fällte die ammoniakhaltige Lösung stark weifs, blausaures Eisenkali färbte die saure Lösung etwas blau.

Das durch wässerigen Weingeist Abgeschiedene der Lösung von A war eine zähe klebende Masse von fadem, etwas salzigem Geschmack. Gegen die genannten Reagentien verhielt es sich wie die geistig wässerige Lösung.

Die beim Behandeln mit wenig Wasser aus der Masse A geschiedene weifse Substanz löste sich in mehr Wasser auch leicht und vollständig. Kalkwasser trübte sie fast gar nicht, dagegen Kleesäure und Bleizuckerlösung sehr stark; Aetzammoniak und Sublimatlösung veranlafsten fast keine Trübung.

Hiernach ist die Masse A vorzüglich Gummi, dem noch etwas bittere Substanz anhing, mit Kalksalzen, vielleicht auch Magnesiasalzen und etwas Kalisalzen, deren Säure eine organische, vielleicht Aepfelsäure ist, was nicht näher untersucht wurde. Die Asche zeigte aufserdem einen geringen Gehalt an Eisen und Kieselerde an.

II. Da die Rinde noch ziemlich bitter und herb schmeckte, wurde sie auf gleiche Weise in demselben Apparate mit Weingeist von 0,845 behandelt, so lange sich dieser damit färbte. Der Auszug war ziemlich gesättigt braunroth und schmeckte mehr herb als bitter. Er wurde eben so wie der wässerige mit Bleioxydhydrat behandelt, welches ihn gleichfalls so stark als den wässerigen entfärbte, so dafs die Flüssigkeit nur noch

blafsgelb erschien und nicht mehr auf Gerbstoff reagirte. Bleioxydhydrat ist daher vorzüglich geeignet organische Substanzen von Farbstoff und Gerbstoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung zu befreien, wenn diese selbst damit keine unlösliche Verbindung eingehen.

Der Weingeist wurde im Wasserbad bis auf ungefähr eine halbe Unze abdestillirt; es hatte sich aus dem Rückstande ein gelblichweifses, körniges Pulver B ausgeschieden, welches, durch Filtration getrennt und mit etwas Wasser abgewaschen, getrocknet 8 Gran wog. Das Filtrat verdampfte man fast zur Trockne, behandelte den Rückstand erst mit absolutem Alkohol und setzte dann Aether zu, welcher in keinem Verhältnifs eine Trübung der Lösung veranlafste. Man behandelte die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wieder mit Blutlaugenkohle, wodurch sie zwar entfärbt wurde, zugleich aber verschwand der bittere Geschmack gröfstentheils. (NB. dieser Versuch wurde früher angestellt als der sub No. I. mit dem wässerigen Auszuge.)

Eine Probe versetzte man mit noch mehr Thierkohle und schüttelte, wobei aller bittere Geschmack verschwand. Es wurde ferner etwas von der mit Wasser versetzten bittern Flüssigkeit mit viel Bleioxydhydrat geschüttelt, auch hierdurch verschwand der bittere Geschmack vollständig. Aus der mit Thierkohle behandelten geistig ätherischen Flüssigkeit erhielt man durch Destillation und Verdampfen des Rückstandes zuletzt an der Luft eine kaum ½ Gran betragende Masse von blafsgelblicher Farbe, sehr bitterem Geschmack und saurer Reaction, der mit der Zeit vollständig austrocknete und Andeutungen einer körnig krystallinischen Structur zeigte. Er war luftbeständig, beim Erhitzen verhielt er sich wie die früher untersuchte bittere Substanz und verbrannte vollständig. In Wasser löste er sich nur theilweise, die Lösung

verhielt sich auch gegen die angezeigten Reagentien wie jene, nur brachte Bleiessig einen bedeutenden weifsen flockigen Niederschlag hervor, der aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwand. Es war also derselbe Bitterstoff in etwas weniger reinem Zustande.

Das Pulver B war geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser ganz unauflöslich, beim Kochen mit demselben schmolz es nicht und schien sich auch nicht merklich zu lösen; doch blieb beim Verdampfen der klaren, über dem Ungelösten stehenden Flüssigkeit ein geringer weifslicher Rückstand von schwach bitterem Geschmack; selbst als man das ungelöste Pulver noch zweimal aufs Neue mit Wasser kochte, hinterliefs die Flüssigkeit immer einen Hauch eines weifsen, jetzt geschmacklosen Rückstandes. In Weingeist war es etwas schwerlöslich, leichter in heifsem als in kaltem; beim freiwilligen Verdunsten der geistigen Lösung blieb die Substanz im unveränderten Zustande zurück. Einzelne Theilchen zeigten besonders im Sonnenlicht ein glänzend krystallinisches blätteriges Ansehen. In Aether löste sich die Substanz sehr leicht; beim Verdunsten der Lösung blieb sie als eine schneeweifse körnigkrystallinische Masse zurück, die als ein dünner Ueberzug auf einem Uhrglas in gewissen Richtungen schön farbig opalisirte. Die Lösungen dieser Substanz reagirten weder sauer noch basisch. Beim Erhitzen der Substanz schmolz sie leicht, entwickelte beim stärkern Erhitzen weifse Nebel von etwas brenzlich schwach harzigem Geruch, entzündete sich dann und brannte mit sehr heller rufsender Flamme, einen Hauch einer gelblichen ascheähnlichen Substanz zurücklassend, welche jedoch beim Glühen schnell verschwand. Das Platin, worauf es verbrannt wurde, war etwas buntfarbig angelaufen. Zu keiner Zeit konnte hiebei Ammoniakentwickelung wahrgenommen werden. *Aetzkalilauge* greift die Substanz gar nicht an, selbst beim Kochen mit ganz concentrirter

Lauge schmolz sie nicht einmal. *Salzsäure* schien auch kaum merklich darauf einzuwirken. *Vitriolöl* färbte sich damit schön gelbroth, Zusatz von wenig Wasser verwandelte die Farbe in schwarz, bei vermehrtem Zusatz von Wasser verschwand diese Farbe vollständig und es schieden sich weifsliche Flocken aus. *Salpetersäure* wirkte kalt nur langsam darauf ein, die Substanz färbte sich ein wenig und löste sich darin zum Theil. Beim Erhitzen löste sich alles schnell, es entwickelten sich wenige rothe Dämpfe; beim Erkalten trübte sich die Lösung und es lagerte sich etwas eines weifsen Pulvers ab. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schieden sich viel weifse Flocken aus von scheinbar unveränderter Substanz, die sich aber gegen die Oberfläche der Flüssigkeit erhoben. Möglichst *concentrirte Essigsäure* löste die Substanz schon in der Kälte, mehr noch in der Wärme in ziemlicher Menge auf; auf Zusatz von Wasser schied sie sich wieder in weifsen Flocken aus, die sich auch auf die Oberfläche erhoben.

Man löste etwas von der Substanz in Weingeist, und setzte wenig Wasser bis zur anfangenden Trübung zu; hierauf wieder Weingeist bis zum Aufhellen der Lösung. Diese wurde mit *Ammoniak, Gallustinctur, Silbersolution, Bleizuckerlösung, Sublimatlösung* und *salzsaurem Eisenoxyd* einzeln versetzt. Keins dieser Reagentien bewirkte eine Veränderung aufser weifslicher Trübung von Wassergehalt, welche auf Zusatz von wenig Weingeist immer vollständig wieder verschwand. Etwas davon in einem Glasröhrchen erhitzt schmolz leicht, beim stärkern Erhitzen zertheilte es sich an den Wandungen und einzelne Tröpfchen lagerten sich etwas höher ab. Die Substanz wurde nun schwarz, verbreitete einen brenzlichen Geruch und verkohlte. (Die Verbrennung siehe oben.)

Eine Probe wurde mit sehr concentrirter Aetzkalilauge anhaltend erhitzt, bis das Salz trocken war; die Substanz blieb

immer ausgeschieden, verkohlte zuletzt unter brenzlichem Geruch, ohne dafs man im geringsten Ammoniakentwickelung wahrnehmen konnte. Nach diesen Versuchen mufs diese Substanz als ein eigenthümlicher indifferenter stickstofffreier Stoff angesehen werden, der sich zunächst den Harzen anreiht, sich aber durch die angegebenen Merkmale zum Theil auszeichnet.

III. Durch die wiederholte Behandlung mit Wasser und Weingeist verlor die Rinde 5 Scrupel an Gewicht. So höchst unwahrscheinlich es war, dafs darin noch ein organisches Alkali oder überhaupt ein wirksamer organischer Pflanzenstoff enthalten sey, so wurde sie dennoch, um dem Carpenterschen Cornin vielleicht mehr auf die Spur zu kommen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Das Wasser drang jedoch gar nicht in die Rinde ein, indem sich diese gleichsam fettig dagegen verhielt. Man rieb sie darum mit etwas saurem Wasser an, wo sie sich dann leicht extrahiren liefs. Der Auszug war besonders anfangs wieder, gegen Erwarten, ziemlich stark braunroth gefärbt.

a) *Aetzammoniak* bildete damit anfangs einen hellen, bei weiterem Zusatz ziemlich dunkel erscheinenden Niederschlag. Auch *ätzendes* und *kohlensaures Kali* trübten die Lösung nicht unbeträchtlich. Man versetzte nun die Flüssigkeit vorsichtig so lange mit Aetzammoniak, als noch ein weifslicher Niederschlag entstand, dieser wurde gesammelt und getrocknet. Er war ganz geschmacklos, beim Erhitzen schwärzte er sich unter kaum merkbarem brenzlichem Geruch, verglimmte und wurde nur schwierig nach und nach grauweifs, ohne übrigens weder zu schmelzen oder sonst eine Veränderung zu zeigen. Die graue Asche schmeckte schrumpfend alkalisch, mit Wasser übergossen zischte sie, und die Flüssigkeit reagirte alkalisch. Salzsäure löste alles ohne Aufbrausen zu einer bräun-

lichen Flüssigkeit auf. Aetzammoniak bildete in der Lösung eine geringe Menge eines weifslichen aufgequollenen Niederschlags, blausaures Eisenoxydulkali färbte die saure Lösung stark blau. Etwas von dem Präcipitat erhitzte man mit sehr concentrirter Aetzkalilauge, es entwickelte sich blos ein brenzlicher Geruch; salzsaure Dämpfe zeigten nur zweifelhafte Spuren von Ammoniakentwickelung an; etwas davon wurde mit Vitriolöl erhitzt, es entstand unter Schwärzung heftiges Aufbrausen; bei Annäherung der Oeffnung des Glasröhrchens an eine Flamme zeigte sich ein blaues Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas. Hiernach besteht der mit Ammoniak zuerst erhaltene Niederschlag gröfstentheils aus kleesaurem Kalk, vielleicht auch mit einer Spur von phosphorsaurer Bittererde-Ammoniak, Eisen und wohl auch Mangan, was nicht weiter untersucht wurde.

b) Der mit Ammoniak bereits behandelte salzsaure Auszug der Rinde wurde aufs Neue mit Aetzammoniak versetzt. Man erhielt jetzt einen dunkel schmutzig-violetten flockigen Niederschlag, der getrocknet ein grauschwarzes Pulver darstellte. Er war ganz geschmacklos, in Wasser und Weingeist unauflöslich, in Salzsäure löste sich derselbe leicht mit gelber Farbe auf, weder Alaunlösung noch Gallustinctur bewirkten Veränderung in der Lösung; Aetzammoniak schlug ihn aber wieder in schmutzig-violetten Flocken nieder. Beim Erhitzen verglimmte er unter schwach brenzlichem Geruch und hinterliefs nach anhaltendem Glühen eine ziemlich dunkelgraugefärbte Asche von schrumpfend alkalischem Geschmack. Salzsäure löste sie unter etwas Brausen zu einer hochgelben Flüssigkeit, welche von Ammoniak mit bräunlichen Flocken gefällt wurde; blausaures Eisenkali bewirkte in der sauren Auflösung einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Die Asche mit Soda auf dem Platinblech geschmolzen zeigte, von Mangangehalt herrührend, eine grüne Farbe.

Etwas von dem Niederschlag mit Vitriolöl erhitzt brauste gleichfalls stark auf unter starker Schwärzung der Masse. Eine Entzündung des Gases konnte diesmal nicht wahrgenommen werden. Demnach war der zweite Niederschlag mit Aetzammoniak ebenfalls kleesaurer Kalk, verbunden mit einem eigenthümlichen Farbstoff der Rinde, der sich besonders durch seine Leichtlöslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Aetzammoniak auszeichnet. Auch Aetzkalilauge greift diese Verbindung des Farbestoffs mit kleesaurem Kalk in der Hitze nur langsam an, und färbt sich damit gelblich. Die Asche dieses Farbstoffs zeichnet sich besonders durch ihren starken Eisen- und Mangangehalt aus.

c) Die von dem farbigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war ganz wasserklar, auf Zusatz von kohlensaurem Kali entstand noch eine nicht unbeträchtliche Trübung und ein weifser Niederschlag lagerte sich bald ab. Dieser war geschmacklos; beim Erhitzen färbte er sich nur etwas grau ohne Schwärzung und ohne einen Geruch zu entwickeln. Später wurde die Asche heller, jedoch nicht ganz weifs, sie schmeckte schrumpfend alkalisch, löste sich leicht und vollkommen in Salzsäure ohne Brausen zu einer kaum gelblichgefärbten Flüssigkeit auf. Aetzammoniak fällte daraus nur wenige weifsliche Flocken, blausaures Eisenkali färbte die saure Auflösung bläulich. Das nicht geglühte weifse Pulver löste sich gleichfalls in Salzsäure, aber unter starkem Brausen, vollständig auf. Gegen Aetzammoniak und blausaures Eisenkali verhielt sich die Lösung wie das geglühte. Hiernach war also der hier zuletzt erhaltene Niederschlag ein Gemisch von kohlensaurem Kalk mit kohlensaurer Magnesia und einer Spur Eisen.

IV. Das eigenthümliche Verhalten der mit Wasser und Weingeist erschöpften Rinde gegen salzsäurehaltiges Wasser, dafs sie nämlich dieses nur schwierig annahm, so wie die

etwas schwere Löslichkeit des Stoffes B in Weingeist, liefs vermuthen, dafs die Rinde noch mehr von demselben enthielt. Man behandelte sie daher wiederholt mit Aether, mit Unterstützung von Wärme, und erhielt wirklich noch eine Parthie dieses Stoffes, jedoch in etwas gefärbtem Zustande. Ein Versuch, ihn durch wiederholtes Lösen in Aether und Behandeln mit Bleioxyd zu entfärben, gelang nicht. Gegen Lösungsmittel und die sub No. II. angezeigten Reagentien verhielt er sich durchaus eben so wie jener, nur färbte sich das Aetzkali nach dem Glühen mit demselben beim Erkalten stärker grün, was von einem gröfsern Gehalt des manganhaltigen Farbstoffes herrührt. (Vergl. S. 218.) Sämmtlicher unreine Stoff wurde in Aetherweingeist gelöst, wozu verhältnifsmäfsig viel erforderlich war, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, bis die Flüssigkeit kaum mehr gefärbt erschien, dann der Aether und Weingeist vom Filtrat abdestillirt. Der Rückstand war jetzt fast ganz farblos, höchst locker, körnig-blätterig-krystallinisch, und verhielt sich übrigens wie die früher erhaltene Substanz B.

V. Die durch die bisher angewendeten Lösungsmittel erschöpfte Rinde hatte jetzt einen etwas säuerlichen adstringirenden Geschmack. Eine Probe davon wurde mit Wasser gekocht und kochend filtrirt. Die heifs klare braune Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und nahm eine, einem kalten Decoct von China fusca ähnliche, Farbe an.

Salzsaures Eisenoxyd fällte sie stark in schwarzblauen Flocken.

Iodhaltende Hydriodsäure bewirkte schmutzigblaue Färbung, die besonders beim Verdünnen mit Wasser bald theilweise verschwand.

Demnach enthielt die Rinde noch gerbstoffhaltiges Stärkmehl.

VI. Um die mittelst Bleioxyd aus den Auszügen I. und II.

erhaltenen Niederschläge etwas weiter zu untersuchen, vertheilte man sie, nachdem sie gehörig mit Wasser gewaschen waren, in Wasser und leitete so lange Hydrothionsäure durch, bis diese in der Flüssigkeit stark vorherrschte, und filtrirte. Das Filtrat aus dem wässerigen Auszuge war stark braungefärbt und trübte sich; man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat im Wasserbad bis auf weniges, versetzte den Rückstand so lange als Trübung entstand mit absolutem Alkohol und zog ihn wieder ab. Der braune Rückstand schmeckte stark adstringirend und zugleich bitter. Man verdünnte ihn wieder mit Wasser, wo er sich aufs Neue trübte, und legte in die wässerige Lösung eine enthaarte thierische Haut, wie sie von den Lohgerbern zubereitet wird, wodurch sich die Flüssigkeit stark entfärbte und den adstringirenden Geschmack verlor, dagegen der bittere reiner hervortrat; auch röthete die anfangs sauer reagirende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr merklich. Die Haut nahm eine lederartige Beschaffenheit und dunkle Farbe an. Eisenoxydsalze brachten jedoch noch eine blauschwarze Färbung darin hervor. Eine Probe wurde mit thierischer Kohle geschüttelt. Das Filtrat war jedoch im Gegentheil stärker braun gefärbt als vorher. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte in derselben jetzt nur noch eine schmutzig schwarzgrüne Verdunkelung. Die Reaction mit Eisenoxydsalzen ist demnach wohl nur von aus dem Gerbestoff gebildeter Gallussäure herzuleiten, auf welchen die Thierkohle zum Theil zerstörend einwirkte. Beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb eine braunrothe, sehr bitter und etwas herb schmeckende, sauer reagirende Flüssigkeit, welche nicht weiter untersucht wurde.

Das Filtrat aus dem weingeistigen Auszuge war ganz wasserhell, bräunte sich jedoch an der Luft bald ein wenig. Man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat bis auf wenige Tropfen auf dem Wasserbade. Die bräunliche, stark

adstringirende und nur wenig bitterliche Flüssigkeit gab mit Kalkwasser eine violettrothe Färbung, woraus sich später braune Flocken ablagerten. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte einen blauschwarzen Niederschlag, der bei überschüssigem Eisensalz schmutzig wurde. Sie wurde mit Wasser verdünnt und mit enthaarter Thierhaut wie oben behandelt. Man erhielt eine nur noch bitterschmeckende Flüssigkeit, während die Haut wieder lederartig wurde. Die Flüssigkeit reagirte noch schwach sauer. Kalkwasser und salzsaures Eisenoxyd verhielten sich wie gegen die nicht mit Thierhaut behandelte Flüssigkeit. Bleiessig gab damit einen starken weifsen Niederschlag. Mit Bleioxydhydrat geschüttelt verschwand aller Geschmack, und das Filtrat verhielt sich als reines Wasser. (Vergl. Versuch I. S. 210.)

Der durch Hydrothionsäure aus dem weingeistigen Auszuge erhaltene Niederschlag von Schwefelblei, aus welchem die eben erwähnte geringe Menge von Bitterstoff und Gerbstoff abgeschieden worden war, wurde mit Weingeist gekocht und heifs filtrirt. Das Filtrat war wasserhell, frei von Gerbstoff, beim Verdampfen und Erkalten desselben lagerten sich anfangs gelbe krystallinische Theile ab, die gröfstentheils als Schwefel erkannt wurden, später fiel noch etwas von der weifsen harzähnlichen pulverigen Masse B nieder. Hiernach scheint sich diese Substanz gegen Bleioxyd gewissermafsen auch als eine schwache Säure verhalten zu haben.

Das aus dem wässerigen Auszuge erhaltene unreine Schwefelblei lieferte mit Weingeist behandelt noch ein wenig unreinen Gerbstoff, der nicht weiter untersucht wurde.

Demnach schlug Bleioxyd aus dem wässerigen und geistigen Rindenauszug neben (zum Theil verändertem, braungefärbtem) Gerbestoff auch etwas von der bittern und harzähnlichen Substanz nieder. Ob aufserdem eine andere Pflanzensäure noch mit gefällt wurde, konnte wegen der geringen

Menge nicht untersucht werden. In jedem Fall mufs ihre Menge, wenn eine solche vorhanden war, unbedeutend gewesen seyn.

Als Resultat dieser Untersuchung, welche wegen Mangel an Rinde nicht weiter ausgeführt werden konnte, geht hervor:

1) Dafs sie eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz enthält, welche mehr saure als basische Eigenschaften hat, und der sie ihren bittern Geschmack verdankt. Man kann sie *Cornin* oder auch *Corninsäure* nennen.

2) Dafs sie ziemlich viel eisenbläuenden Gerbestoff enthält, dem sie ihren adstringirenden Geschmack verdankt.

3) Eine besondere krystallinische indifferente Substanz, die sich nach ihren Eigenschaften den Harzen zunächst anreiht.

4) Kleesauren Kalk und ein anderes Kalk- und Magnesiasalz, zum Theil an eine organische Säure, etwa Aepfelsäure, wohl auch Phosphorsäure?, gebunden.

5) Zweierlei Farbstoffe, von welchen einer sich durch seine leichte Löslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Alkalien und durch seinen starken Eisen- und Mangangehalt auszeichnet, der andere umgekehrt mehr saure Eigenschaften besitzt, indem er sich durch Bleioxyd, nebst Gerbestoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung abscheiden läfst; wahrscheinlich aber ist dieser ein Zersetzungsproduct des Gerbestoffs selbst.

6) Gummi.

7) Ein wenig Stärkmehl mit Gerbestoff verbunden, welches der Grund ist, dafs die Abkochung der mit kalten Lösungsmitteln erschöpften Rinde beim Kochen mit Wasser eine beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit bildet; wahrscheinlich auch eine geringe Menge Zucker.

8) Das *Carpenter'sche Cornin* existirt nicht, und derselbe hat sich wahrscheinlich durch die in der Rinde enthaltenen unlöslichen Kalksalze, die im unreinen Zustande noch etwas von dem bittern Stoffe mit niederrissen, täuschen lassen.

Herr Professor Bischoff versprach mir noch mehr Wurzelrinde von diesem Baume zu verschaffen, wo ich die Versuche über die zwei aufgefundenen eigenthümlichen Stoffe weiter auszuführen gedenke.

Zweite Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

Baryta muriatica gegen Gesichtsschmerz;

von Dr. *Windisch.*

Ein 60jähriger Schneider litt bereits 7 Jahre an heftiger Nevralgia facialis; alle dagegen angewendeten Mittel hatten keinen Erfolg, bis endlich folgende Tropfen verordnet wurden:

R. Barytae muriaticae Drachm. semis,
Aq. Chamomillae anisatae Unc. tres,
Tinct. anodynae compositae (Laudan. liquid. Sydenhami?) Drachm. unam.

Misce. Dr. Sr. Stündlich 40 Tropfen zu nehmen.

Nachdem die Arznei 3 Tage lang fortgebraucht war, hörten plötzlich alle Schmerzen bleibend auf und der Genesene wurde entlassen.

(Klinischer Bericht über die im Pester Bürgerhospital bei St. Rochus 1833 aufgenommenen Kranken.)

Rumex aquaticus

ist nach Thomson gegen Herpes labialis und Ichthyosis von Nutzen.

Rohe Kartoffeln gegen Scorbut.

Die schon öfters beobachtete vortreffliche Wirkung der rohen Kartoffeln gegen Scorbut auf der See bestätigte auch Dr. Roussel de Bauzène nach seinen neuern Erfahrungen.

Aether chloricus.

Unter diesem Namen wird jetzt in Nordamerika ein Präparat sehr häufig angewendet, das man erhält, indem man trockenen chlorichtsauren Kalk (Chlorkalk) in einer Glasretorte mit langem Halse mit Alkohol (von welcher Stärke? D. R.) sättigt (? D. R.) und überdestillirt. (Nach dieser unbestimmten Vorschrift erhält man wohl nichts anderes als den von Liebig untersuchten flüssigen Chlorkohlenstoff mit Alkohol vermischt; vergl. diese Annalen Bd. I. S. 198. D. R.) Die Flüssigkeit ist klar und hat einen stechend ätherischen und etwas mit Chlor verwandten Geruch und angenehm süfs und weinigten Geschmack. Man lobt dieses Product wohl mit Recht als stärkendes, analeptisches, belebendes Mittel, besonders gegen krampfhaftes Asthma und in adynamischen Zuständen mit und ohne Fieber. Blundel, der ihn aufs dringendste empfiehlt, fand ihn weit besser und sicherer wirkend als Salzäther und Schwefeläther. Er gibt ihn häufig ungefähr in einer Dosis von einer halben Drachme.

Ueber die Opiumtinctur;

von Hrn. *Hottot.*

Die Bereitung der so allgemein angewendeten Tinctura thebaica weicht nach dieser Mittheilung in den verschiedenen Ländern sehr bedeutend von einander ab. So schreibt der *Pariser Codex* vor, das wässerige Opiumextract in Alkohol aufzulösen, im Verhältnifs von 1 zu 12; die *Londoner Pharmacopoe:* gepulvertes Opium 2½ Unzen, auf 2 Pfund schwachen Alkohol; die *Edinburger:* 1 Unze Opium und 1 Pfund Alkohol; die von *Dublin:* 3 Unzen und 1 Pfund schwachen Weingeist; die von *Wien:* 2 Unzen Opium mit 2 Pfund Alkohol. In den *vereinigten Staaten* ist vorgeschrieben: gereinigtes Opium (geistiges Extract) eine Unze auf 1 Pfund Alkohol; und eine Opiumtinctur nach der Pharmacopoe von *Lissabon* bereitet, enthält: gereinigten Opium eine Drachme, Alkohol 1 Pfund und Wasser 2 Pfund, und wird in Dosen bis zu einer Unze angewendet.

Um nun bei der Anwesenheit so vieler fremden Aerzte in Paris einigermafsen Gleichförmigkeit in die Anwendung dieses heroisch wirkenden und häufig gebrauchten Mittels zu bringen, schlägt der Verfasser vor, die Formel des Codex dahin zu vereinfachen:

Ausgesuchtes Opium 1 Unze
Alkohol von 22° 1 Pfund,

eine Vorschrift, welche mit den meisten andern so ziemlich im Einklang stehen wird. *)

Hr. Hottot ergreift zugleich die Gelegenheit den Wunsch zu äufsern, dafs der Codex überhaupt durchgesehen, zu einem der Wissenschaft würdigeren Range erhoben, und mit den verschiedenen Pharmacopöen Europa's mehr in Uebereinstimmung gebracht werden möge.

*) Dieses Palliativ reicht nicht aus. D. R.

Granatwurzelsyrup, dargestellt durch unmittelbare Concentration.

Man weifs, mit welcher Leichtigkeit der gröfste Theil der Säfte, oder der, extractive organische Stoffe einschliefsende Producte, sich durch die Einwirkung der Wärme während des Abdampfens, sowohl wegen der Reaction verschiedener Stoffe unter einander, wie auch der durch die Luft sich bildenden andern Verbindungen, welche nicht präexistirten, zersetzen. Aus diesem Grunde strebten auch die Praktiker nach Methoden der schnellen Abdampfung, um diesen Unannehmlichkeiten zu entgehen und dem Medicament seine ganze Kraft zu erhalten. Herr Dublanc der jüngere, Apotheker zu Troyes, aufs Neue von diesen Ideen geleitet, hat, den Syrup der Granatwurzel betreffend, wovon die bandwurmtreibende Wirkung gegenwärtig vollkommen erkannt ist, eine Reihe von sehr genau ausgeführten Versuchen unternommen, die ihn endlich zu diesem Ziele geführt haben. Wir beeilen uns davon Kenntnifs zu geben, überzeugt, dafs sie, wie er es selbst hofft, mehrere andere nützliche Anwendungen haben werden.

Dieser geübte Praktiker hat zuerst durch genaue Versuche erkannt, dafs das kalte Wasser eine gröfsere und reinere Menge extractiver Theile aus der Rinde der Granatwurzel aufnimmt, als das kochende Wasser, welches nur ein dickes, trübes, theilweise unlösliches Product liefert; mit Hülfe einer raschen Abdampfung des Auszugs aus der Rinde hat er aus 2 Unzen derselben (die gewöhnliche Gabe für einen Erwachsenen) ein trockenes, in durchscheinenden Schuppen bestehendes, wenig bitteres und schwach zusammenziehendes Extract erhalten, das 4 Drachmen oder den 4ten Theil des Gewichts der Rinde betrug. Indem er sofort die gröfste

Menge Extract in dem möglichst geringsten Verhältnisse an Wasser ohne alle Wärme und durch eine unmittelbare Abdampfung concentriren wollte, liefs er dieselbe Menge Wasser 5 oder 6 Mal wiederholt, jedesmal über eine neue Quantität Rinde nach und nach hindurchgehen, die von dem Herrn Boullay vorgeschlagene Methode anwendend. Die Flüssigkeit, welche er dadurch erhielt, zeigte 15° des Syrupareometers; dieselbe besafs eine vollkommene Durchsichtigkeit und hielt sich lange, ohne sich zu trüben; sie lieferte ihm in wenig Augenblicken durch eine schnelle Abdampfung 56 Procent trockenes Extract. Er glaubt demnach mit Recht, dafs, indem man diese Flüssigkeit zu 15° anwende, er die wirksame Substanz des unversehrten und unveränderten Arzneimittels biete. Mit dieser nun hat er den Syrup dargestellt, wovon hier die Vorschrift folgt und welche er zum medicinischen Gebrauch vorschlägt:

Man nimmt gleiche Theile des Macerations-Products der Wurzel der Granatrinde (15° des Areometers zeigend) und weifsen Zucker, löst den letztern mittelst der Wärme des Wasserbades darin auf, colirt und bewahrt zum Gebrauche auf. Dieser Syrup repräsentirt, wie die Granatrinde, den 4ten Theil seines Gewichts an wirksamen Extract, und 4 Unzen z. B. entsprechen 2 Unzen der Wurzel.

Der Zustand der Concentration des Auszuges erfordert, der Erhaltung des Productes wegen, gleiche Theile Zucker.

Es ist, die Darstellungsweise des Arzneimittels betreffend, leicht einzusehen, dafs es, während es im Ganzen die bandwurmtreibenden Eigenschaften der Granatwurzelrinde enthalten mufs, der letzteren in der Anwendung durch die Leichtigkeit, in der es verabreicht werden kann, vorzuziehen ist.

Wenn man sieht, mit welcher Ausdauer die Praktiker anstreben, für die Darstellung der Arzneimittel genaue und

gründliche Methoden zu geben, so kann man nur lebhaft wünschen, endlich den neuen, auf den mehr mit dem Gange der Ideen und den Fortschritten der Wissenschaft im Einklange stehenden Grundlagen beruhenden, Codex erscheinen zu sehen.

Mastix-Lösung für hohle Zähne.

Es sind mehrere Mittel, die hohlen Zähne auszufüllen, im Gebrauch; es bestehen dieselben bald in balsamisch harzigen oder salzigen Gemischen, bald in den leichtflüssigen Metalllegirungen des Herrn Darcet, oder gewöhnlicher in metallischen Blättchen von Gold, Silber, Blei etc., welche man mit Hülfe eines mehr oder weniger grofsen Druckes in die Höhlung eindrückt. Allein diese Methoden sind oft unausreichend oder unanwendbar, wenn der Zahn sehr stark angegriffen oder der Nerv sehr empfindlich ist. Im ersten Fall bleibt die eingebrachte Masse nur geringe Zeit kleben, und im 2ten ist es des Schmerzes wegen, den die Operation zur Folge hat, unthunlich einen ausreichenden Druck anzuwenden. Es folgt deshalb hier eine Zusammensetzung, wovon die Erfolge für die angeführten Umstände Vortheil zu bieten versprechen. Man löse nämlich 4 Theile Mastix in 1 Theil Aether auf. Die Auflösung dieses harzigen Körpers erfolgt in der Kälte leicht in einem verschlossenen Gefäfse, indem sich eine citronengelbe ölartige Flüssigkeit bildet, die an der Luft wie geschmolzene Butter fliefst und bald einen weichen pechartigen Rückstand läfst, welcher weiter getrocknet bald in der Kälte zerreiblich wird, allein in dem Zahne leicht wieder erweicht.

Bei der Anwendung zu dem bezeichneten Gebrauche dieser Lösung durchnäfst man damit ein Kügelchen Baumwolle von der für die betreffende Zahnhöhlung berechneten Gröfse; nachdem man diese Höhlung ausgetrocknet und gereinigt hat, bringt man die Baumwolle in dieselbe, ohne Anwendung eines schmerzhaften Druckes, und füllt sie so vollkommen als möglich davon aus. Durch die Wärme des Mundes wird der Aether sich bald verflüchtigen und es wird ein Harz zurückbleiben, welches an den Unebenheiten des angegriffenen Zahns sich befestigt; das Harz ist hinreichend weich, um, ohne sich zu zerreiben, zusammen zu halten, wodurch das Innere des Zahns gegen die Einflüsse der Luft, kalter und warmer Speisen, gesichert wird.

Racahout;

von Prof. *Dierbach.*

An mehreren Orten Deutschlands wird seit einiger Zeit unter obigem Namen ein feines weifses Pulver verkauft, das man als ein ganz vorzügliches Nahrungs- und Stärkungsmittel für kleine Kinder, für Schwache und Kranke rühmt, weshalb es wohl nicht unpassend ist, darüber einige Notizen zusammen zu stellen.

In der Türkei soll man verschiedene Eichel-Arten, zumal die von Quercus Ballota, durch Eingraben in die Erde so zubereiten, wie dies bei dem Cacao gewöhnlich ist, in der Absicht, ihnen dadurch den herben Geschmack zu nehmen; darauf werden sie getrocknet, geröstet, gemahlen und mit gepulvertem Zucker, Gewürzen u. s. w. gemischt, was man dann *Palamont* und das daraus bereitete Getränk oder

Nahrungsmittel, *Racahout* nennt. Nach Herrn Bourlet von Amboise werden diese Eicheltränke in den Harems der Türken vielfach in der Absicht verzehrt, die Frauenzimmer dadurch wohlbeleibt zu machen. Gedachter Herr Bourlet unternahm es, solchen Eichelbereitungen auch in Frankreich Eingang zu verschaffen; er wandte sich deshalb, um dazu die Erlaubnifs zu erhalten, an das französische Ministerium, das die Sache der medicinischen Academie vorlegte, um zu erfahren, ob in den Eicheln nichts Schädliches für die Gesundheit des Menschen liege. Auf die Versicherung der Academie, dafs hier kein Nachtheil zu befürchten sey, wurde ihm sein Gesuch gestattet. Versuche, die man in den Hospitälern und in der Privatpraxis anstellte, zeigten allerdings, dafs die Eichelbereitungen des Sieur Bourlet leicht verdaulich seyen; auch verkaufte er davon ziemlich viel, zumal an Pariser Damen, die gern dick seyn wollten, obgleich das Präparat eben nicht sehr angenehm schmeckt. Die Herren Andral, Alibert, Broussais und Sadelot rühmen sie als ein vortreffliches Stärkungsmittel. Das Wichtigste bei der Zubereitung des Herrn Bourlet besteht darin, dafs er die reifen geschälten Eicheln mit Wasser zu einem Teige verarbeitet, mehrere Tage lang in einem verschlossenen Gefäfse der Gährung überläfst, welche die Bitterkeit zum Theil zerstört; darauf wascht man den Teig so lange mit Wasser, als dieses noch Farbe oder Geschmack annimmt, endlich wird der Teig getrocknet, gepulvert und die passenden Zusätze beigemischt, so dafs also eigentlich ein *Amylum querneum* angewendet wird.

Dieses wahre Racahout scheint bei uns nicht im Handel vorzukommen, wohl aber mehrere diesem untergeschobene Mischungen, deren Composition bereits in einigen Zeitschriften eine Stelle fand. Aus dem pharmaceutischen Central-

blatte (Jahrg. 1834. p. 269) *) entnehmen wir deshalb Folgendes:

Man verkauft in Frankreich, und besonders in Paris, auch jetzt hie und da in Deutschland, seit einigen Jahren unter dem Namen Racahout de l'Orient, Racahout du Serail, eine Substanz, welche besonders als Frühstück oder Nahrungsmittel für Kinder und Leute von sehr geschwächter Verdauung empfohlen wird, und von der man, zur Beförderung ihres Absatzes, behauptet, dafs die Odalisken durch ihren Genufs ihre körperlichen Reize in voller Jugendkraft erhalten. Sie ist in Paris in kleinen Fläschchen zu 7—8 Franken enthalten. Zur Bereitung theilt das Journal des connoissances usuelles folgende drei Vorschriften mit:

No. I. Ein Pfund feines Habermehl, eben so viel Chocoladepulver und ¼ Pf. gepulverten Vanillezucker; alles wohl unter einander gemengt, zweimal durchgesiebt und in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt.

No. II. Ein halb Pfund Kartoffelstärkmehl, eben so viel feines Weizenmehl, 1 Pf. Chocolade, ¼ Pf. Zucker, 10—20 Gran Zimmt; hiemit wie bei No. I. verfahren.

No. III. Reismehl, feines Gerstenmehl, fein gepulvertes Kastanienmehl, von jedem 1 Pfund; Chocolademehl 1½ Pf., gepulverte in Zucker geröstete Veilchenblumen 2 Unzen, eben solche Orangenblumen ½ Unze, ½ Pf. Zucker; wie vorhin.

Herr Miguel gibt in dem Bulletin de la Therapeutique mehrere ähnliche Vorschriften, nur verordnet er statt der Chocolade geröstete Cacao, und empfiehlt zur Ertheilung eines angenehmen Geruchs Storax und rothes Santelholz zuzusetzen.

*) Aus Dingler's polytechn. Journal abgeschrieben. D. R.

Man rührt den Racahout mit einer gehörigen Menge Wasser an und kocht ihn dann unter beständigem Umrühren. Leute mit stärkerer Verdauung können ihn auch mit Milch gekocht genieſsen. Die Fläschchen müssen jedesmal gut verschlossen werden, und kein Fläschchen soll mehr enthalten, als man in einer Woche braucht, weil sich alle Gemenge, unter denen sich Chocoladepulver befindet, an der Luft schnell zersetzen.

Mittel, den Kaffee zu verstärken;

von *Demselben.*

Man liest in neuen chemischen und pharmaceutischen Zeitschriften *) folgende Nachricht:

In England setzt man dem Wasser, womit der Thee angemacht wird, jetzt doppelt kohlensaures Natron zu, wodurch er besser ausgezogen wird. Dasselbe Mittel hat Leuchs mit bestem Erfolge beim Kaffee angewandt. Der schon einmal mit Wasser ausgezogene gebrannte Kaffee, der mit reinem Wasser nur eine wenig gefärbte Brühe lieferte, gab eine dunkelbraune, wenn zu demselben kohlensaures Kali oder Natron gesetzt wurde. Wendet man die doppelt kohlensauren Salze an, so ist kein alkalischer Geschmack zu bemerken. Das doppelt kohlensaure Natron wird übrigens der Gesundheit nicht für nachtheilig, vielmehr für ein Beförderungsmittel der Verdauung gehalten, was indeſs doch in Betreff eines anhaltenden Gebrauchs wohl erst Versuche erfordert. Die Wirkung desselben gründet sich auf die Auflöslichkeit des

*) Erdmann Journal XVII. S. 417.

Humus und ähnlicher Körper, welche beim Rösten des Kaffee entstehen.

Diese Sache ist nichts weniger als neu, und da sie, wie es scheint, gänzlich in Vergessenheit gerieth, so dürfte sie auch jetzt kaum ein anhaltendes Glück machen. Bereits im Jahre 1782 schrieb nämlich ein Herr Joh. Heinr. Mitzky, pro gradu Doctoris, eine Dissertation, betitelt: De vario Coffeae potum parandi modo. Dieser Inaugular-Abhandlung fügte der berühmte Botaniker Böhmer ein Programm bei: De Essentiae Coffeae in novellis publicis nuper commendatae virtute. Man erfährt hier, dafs damals in dem Leipziger Wochenblatte eine Kaffee-Essenz angerühmt wurde, der man grofse Wunderdinge zuschrieb, und worin unter andern gesagt wurde:

1. Wenige Tropfen dieser Essenz machen den Kaffee so stark, dafs man anstatt 2 Loth nur 1 Loth nöthig hat, und mit einem 2 Groschen Glase (der Essenz), welches 4 Loth hält, kann mehr als 1 Pfund Kaffee erspart werden.
2. Diese Essenz ist Personen, welche schlecht verdauen, oder dickes und scharfes Blut haben, sehr zuträglich, weil sie das Blut verdünnt u. s. w.
3. Ist dieses Mittel weit gesunder, vortheilhafter und bequemer, und übertrifft alle seither erfundene Methoden, eine Ersparnifs an Kaffee mit Cichorie u. s. w. zu machen.

Dafs die Bestandtheile dieser sogenannten Kaffee-Essenz geheim gehalten wurden, versteht sich von selbst; allein Boehmer überzeugte sich bald, dafs es, obgleich nach Moschus riechend, doch nichts weiter war, als eine alkalische Lösung. Setzt man, sagt er, dem Kaffee nur wenige Tropfen dieser alkalischen Flüssigkeit zu, so wird der Geschmack,

Geruch und die übrigen Eigenschaften des Kaffee auf keinerlei Weise geändert; wird aber davon mehr beigemischt und der Kaffee mit Kali mehr gesättigt, so nimmt er einen höchst widerlichen urinösen Geruch und Geschmack an, so dafs ihn kein Mensch ohne Widerwillen zu trinken im Stande ist.

Bei dieser Gelegenheit entdeckte Boehmer auch das *Kaffeegrün*, das, wie er meint, zumal in Verbindung mit Alaun, in der Färberkunst benutzt werden könne. Insbesondere ist aber dessen Bemerkung interessant, dafs nicht alle Sorten Kaffee jenes Pigment enthalten; aus Kaffee von Martinique, Domingo, Java und Surinam konnte er es nicht darstellen; auch erhielt er bisweilen statt eines grünen Farbestoffs einen mehr oder weniger dunkelbraunen: Umstände, die seiner Ansicht nach darauf hindeuten, dafs Kaffeebohnen von verschiedenen Arten entlehnt in den Handel kommen.

Dieser letztere Umstand dürfte aller Beachtung werth seyn, selbst dann, wenn es keine eigene Species, wohl aber merklich verschiedene Varietäten der Coffea arabica wären; namentlich kommt jetzt im Handel unter dem Namen *brasilischer Kaffee* eine Sorte vor, die ein bei weitem stärkeres Aroma besitzt, als alle andere mir bekannte Kaffeesorten, es weicht dieser aromatische Geruch dabei auffallend von dem gewöhnlichen ab, so zwar, dafs es manche Personen gibt, die denselben vorzugsweise lieben, während ihn andere unerträglich finden. So ist es begreiflich, warum ein Handelsmann diesen brasilischen Kaffee als die theuerste, ein anderer als die wohlfeilste Sorte verkauft.

Der Caffé bourbon, schon dem äufsern Ansehen nach leicht zu erkennen, dürfte mit ziemlicher Gewifsheit nicht von Coffea arabica, sondern von Coffea borbonica Lamark abzuleiten seyn.

Thierkohlenpulver zum Aufbewahren der Blutegel

empfiehlt Cavaillon. Man mischt es dem Wasser bei. Es gelang auf diese Weise, die Blutegel, selbst als sie mehrmals gebraucht waren, und nachdem sie durch Bestreuen mit Salz das Blut erbrochen hatten, zu erhalten, so dafs sie schon nach einigen Tagen wieder angewendet werden konnten. (l'Institut 1834.)

Scheel's und Bertrand's Methode die Blutegel zu conserviren und schon nach 3 Tagen wieder saugen zu machen (Dessen Schrift »Der medicinische Blutegel u. s. w. 1833.«)

besteht im Wesentlichen darin, die Egel durch Reiben, indem man sie am Ende festhält, oder durch Bestreuen mit krystallisirtem kohlensaurem Natron, in einer gelinde erwärmten Schüssel vom Blut zu befreien, mit lauem Wasser abzuwaschen, hierauf mit Zucker zu bestreuen, mit etwas kälterem Wasser abzuwaschen, dann in kaltes mit etwas Zucker versetztes Wasser zu thun, sie so in mäfsiger Temperatur 24 Stunden stehen zu lassen, wenn das Wasser nicht früher rothgefärbt wird. Hierauf setzt man sie in reines kaltes Wasser.

Aetherisches Kautschuköl zu Firnissen u. s. w.

Kautschuk verwandelt sich bei der trockenen Destillation fast vollständig in ein brenzlich-ätherisches Oel von brauner

Farbe. Durch Rectification desselben lassen sich 3 bis 4 verschiedene reinere Oele erhalten, von welchen das flüchtigste ein spec. Gewicht von 0,640 besitzt, höchst flüchtig ist, mit Alkohol mischbar, Copal und andere Harze leicht auflöst, und vortreffliche Firnisse darstellt. Diese, so wie die zweitflüchtige Sorte lösen auch Kautschuk leicht auf, und können zur Bereitung wasserdichter Zeuge u. s. w. verwendet werden, so wie zur Verstärkung der Leuchtkraft der Fette. Da das Kautschuk in neuester Zeit aufserordentlich wohlfeil ist, so gewinnen diese Gegenstände in ökonomischer Hinsicht auch schon Interesse. (Literary Gazette No. 909.)

Bernsteinstücke zu kitten

besteht nach dem Journal des connaissances usuelles darin, die Oberfläche derselben mit Aetzkali zu befeuchten und dann warm an einander zu drücken. Die Vereinigung soll so vollständig geschehen, dafs man nicht einmal eine Spur der vereinigten Flächen bemerkt.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Merkantilische Waarenkunde, oder Naturgeschichte der vorzüglichsten Handelsartikel, mit illuminirten Abbildungen von Ernst Schenk. Ein unentbehrliches Hülfsmittel für Kaufmänner, Droguisten, Färber, Technologen und alle diejenigen, welche eine gründliche Waarenkenntnifs zu erlangen beabsichtigen. Nach den besten Quellen bearbeitet von Jonathan Carl Zenker, Doctor der Phil. Medicin und Chirurgie, aufserordentl. Professor der Medicin zu Jena. Jena, Druck und Verlag von Friedrich Mauke. **Preis eines jeden Heftes 2 fl. 24 kr. (2 Bände. 4. in acht Heften.)**

Der Inhalt dieses ausgezeichnet schönen Kupferwerkes enthält ohne alle Ausnahme Gegenstände, die auch den Pharmaceuten interessiren, und diese sind mit so vieler Umsicht, Sorgfalt und Genauigkeit bearbeitet, dafs es unpassend gewesen wäre, wenn wir das pharmaceutische Publicum nicht hätten darauf aufmerksam machen wollen. Auch die illuminirten Abbildungen verdienen das gröfste Lob und dürfen mit den besten der Art, welche die neueste Zeit geliefert hat, in gleiche Linie gestellt werden. Wir wollen den Inhalt der einzelnen Hefte kurz angeben.

Band I. Heft 1. Jena 1829.

Es enthält in der Einleitung eine kurze Darstellung der Naturgeschichte im Allgemeinen, und lehrt den mannichfaltigen Nutzen, den das Studium derselben gewährt. Darauf handelt der Herr Verf. von den Pflanzen im Besonderen, auf belehrende Weise geht er ihren anatomischen Bau und ihre chemischen Bestandtheile durch, und wendet sich sodann zu

der speciellen Beschreibung der einzelnen Organe; mit dem Embryo und dessen Theilen beginnend, werden sodann die Wurzeln, Stengel, Blätter, Blumen und Früchte näher beleuchtet. Darauf folgt die Erläuterung der Pflanzensysteme, nebst erklärenden Uebersichten des Linnéischen und der Methode des Herrn v. Jussieu.

Noch enthält dieses erste Heft die vortrefflichen Abbildungen und Beschreibungen folgender Pflanzen:

Taf. I. Saccharum officinarum L. Das Zuckerrohr.
Taf. II. u. III. Vitis vinifera L. Der Weinstock.
Taf. IV. Myristica aromatica Roxb. Gemeiner Muskatennufsbaum.
Taf. V. Crocus sativus L. Aechter Safran.
Taf. VI. Oryza sativa L. Der Reis.

Bei dem Zucker ist zuerst der systematische Name mit den Synonymen, so wie den Benennungen in französischer, englischer, holländischer, dänischer, schwedischer, italienischer, spanischer und portugiesischer Sprache angegeben; darauf folgt die Systematik, d. h. die nähere Angabe und Beschreibung der Familie und Gattung, wohin das Zuckerrohr gehört; die Artenkennzeichen, Angabe des Standortes, Vaterlands und der Blüthezeit, worauf dann eine bis in das allerkleinste Detail gehende Beschreibung des Zuckerrohrs folgt. An diese reihen sich zahlreiche Bemerkungen über die verschiedenen Varietäten und Formen des Zuckerrohrs, die in verschiedenen Gegenden der Erde cultivirt werden; die Culturart des Zuckerrohrs, die Krankheiten und Feinde desselben u. s. w. Sorgfältig und genau wird dann die Bereitungsart des Zuckers gelehrt, die chemischen Bestandtheile dieses süfsen Pflanzensaftes angegeben, dessen Nutzen und Gebrauch dargestellt, und zuletzt die einzelnen Sorten des Handels

aufgezählt. Den Beschluſs macht die Erläuterung der Abbildung, die alle einzelne Theile der Pflanze enthält und auf höchst belehrende Weise darstellt, so daſs sie auch für den Botaniker alles Wünschenswerthe enthält. Dem Ref. ist kein Werk bekannt, worin alles Wissenswerthe von dem Zucker mit gleicher Ausführlichkeit, Fleiſs und Genauigkeit angegeben wäre, was im Ganzen auch von allen übrigen Abschnitten dieses Werkes gilt, die man fast durchgängig als Monographien betrachten darf.

Zweites Heft. Jena 1830.

Taf. VII. Theobroma Cacao L. Cacaobaum.

Taf. VIII. Piper nigrum L. Schwarzer oder gemeiner Pfeffer.

Taf. IX. a. Piper longum L. Langer Pfeffer.
b. Piper Cubeba L. Cubeben-Pfeffer.

Taf. X. Haematoxylon campechianum L. Campecheholz.

Taf. XI. Myrtus Pimenta L. Nelkenpfefferbaum.

Taf. XII. Caryophyllus aromaticum L. Gewürznelkenbaum.

Auch hier wird man kaum etwas vermissen, was über die angeführten Gewürz- und Farbepflanzen für den Botaniker und Pharmaceuten besonders Wichtiges zu sagen ist; und um nur auf Einiges aufmerksam zu machen, so findet man auf der Tafel, welche den Cacaobaum vorstellt, noch besonders die Abbildungen des Martinique-Cacao mit seiner rothbraunen Schale, des durch seine Gröfse ausgezeichneten Maranbon, des Cacao von Guajaquil und jenes von Caracas. — Auf der dem Caryophyllus aromaticus gewidmeten Tafel: die Amboina-Nelke, jene von Isle de Bourbon und die schlechten von Cayenne mit ihren charakteristischen Unterschieden.

Drittes Heft. Jena 1830.

Taf. XIII. Thea chinensis s. sinensis Sims. Chinesischer Thee.

Taf. XIV. Siphonia elastica Persoon. Federharzbaum.

Taf. XV. Laurus nobilis L. Gemeiner Lorbeerbaum.

Taf. XVI. Laurus Cinnamomum und Laurus Cassia L Zeilanischer Zimmtbaum und Zimmt-Cassia.

Taf. XVII. Swietenia Mahagoni L. Mahagonibaum.

Taf. XVIII. Gyrophora pustulata Achar., Blatter-Nabelflechte. Roccella tinctoria, Orseille. Lecanora parella Achar., Parellflechte. Lecanora tartarea Ach., weinsteinartige Schüsselflechte.

Den sehr reichhaltigen Abschnitt vom grünen Thee wird man mit Vergnügen lesen, wenn gleich einiges Neuere, besonders v. Siebold's Nachrichten dabei noch nicht benutzt sein konnten, wobei man übrigens noch besonders erwähnen muſs, daſs von allen abgehandelten Gegenständen auch geschichtliche und literarische Notizen beigefügt sind, die auf sehr ausgebreitete Belesenheit hindeuten. — Noch verdient der Abschnitt von den Färberflechten einer rühmlichen Erwähnung.

Viertes Heft. Jena 1830.

Taf. XIX. Coffea arabica L. Gemeiner Kaffeebaum.

Taf. XX. Ficus Carica L. Gemeiner Feigenbaum.

Taf. XXI. Garcinia Cambogia Desr. Gummiguttbaum.

Taf. XXII. Amygdalus communis L. Mandelbaum.

Taf. XXIII. Laurus Camphora L. Campherbaum.

Taf. XXIV. Capparis spinosa L. Gemeiner Kappernstrauch.

Nicht minder interessant und lehrreich als die vorigen Hefte ist auch dieses, zumal die Abschnitte von dem Kaffee, den Feigen und den Mandeln; für die besten Mandeln werden die spanischen, von Mallaga aus Alpujaras und Valencia erklärt, für die unansehnlichsten, wohlfeilsten und schlechtesten aber jene aus dem nördlichen Afrika (die berberischen), wo man wahrscheinlich den Baum ohne alle Pflege sich selbst überläfst.

Bei Capparis spinosa wird bemerkt, die sogenannten Geiskapern, welche besonders aus dem Darmstädtischen und Mainzischen als grofse Delicatesse nach Holland und überhaupt dem Niederrhein verschickt werden und die man in Artois ganz wie Kapern zurichtet, stammen von dem gemeinen Pfriemenkraut (Spartium scoparium); sie verdienen aber kaum empfohlen zu werden, da die Blumen dieser gemeinen Leguminose purgirende Eigenschaften haben.

Zweiten Bandes. Erstes Heft. Jena 1831.

Taf. XXV. Olea europaea L. Gemeiner Oelbaum.
Taf. XXVI. Castanea vesca Gärtner. Aechter Kastanienbaum.
Taf. XXVII. Ceratonia Siliqua L. Johannisbrodbaum.
Taf. XXVIII. Vanilla aromatica Sw. Aromatische Vanille.
Taf. XXIX. Vanilla planifolia Andr. Flachblätterige Vanille.
Taf. XXX. Curcuma longa L. Gelbwurzel.

Mit grofsem Fleifse sind auch hier die Abschnitte von den Oliven, der Vanille u. s. w. bearbeitet, besonders beachtenswerth sind aber für den Botaniker die Notizen über die verschiedenen Pflanzen, welche die Curcuma liefern.

Zweites Heft. Jena 1831.

Taf. XXXI. Acacia arabica Willd. Arabischer Gummibaum, und Acacia vera J. Bauhin.

Taf. XXXII. Acacia tortilis Forsk. Drehfrüchtiger Gummibaum, und Acacia Seyal Del.

Taf. XXXIII. Astragalus verus Oliv. Wahrer Traganthstrauch.

Taf. XXXIV. Alpinia Cardamomum Roxb. und Amomum Cardamomum L. Kleiner und runder Cardamom.

Taf. XXXV. Zingiber officinale Roscoe. Aechter Ingwer.

Taf. XXXVI. Bixa Orellana L. Orleanbaum.

Der Raum mangelt uns, um auf so manches Einzelne, was man in diesem Hefte findet, aufmerksam zu machen; nur das einzige will Ref. erinnern, dafs die den Cardamomen-Pflanzen gewidmete Tafel zur Vergleichung neben einander die sehr instructiven Abbildungen der Früchte des langen zeilanischen und des kleinen malabarischen Cardamom enthält.

Drittes Heft. Jena 1832.

Taf. XXXVII. Gossypium herbaceum L. Krautartiger Baumwollenstrauch.

Taf. XXXVIII. Gossypium religiosum L. Nanking-Baumwollenstrauch.

Taf. XXXIX. Nicotiana Tabacum L. Virginischer Tabak.

Taf. XL. Nicotiana rustica L. Bauerntabak.

Taf. XLI. Glycyrrhiza glabra L. Glattfrüchtiges Süfsholz, und G. echinata L.

Taf. XLII. Indigofera tinctoria L. und I. Anil L. Gemeiner und Nil-Indig.

Rubia tinctorum L. Krapp.

In den Werken, welche die Abbildungen und Beschreibungen officineller Pflanzen enthalten, wird die Baumwolle gewöhnlich nur kurz abgefertigt, hier dagegen ist dieser Gegenstand um so ausführlicher behandelt und gehört mit zu den schätzbarsten Abschnitten des ganzen Werkes; ungefähr dasselbe läfst sich auch von dem Tabak sagen, wie von dem Indig; auch von dem Süfsholze wird hier Manches berichtet, was man in vielen pharmaceutischen Lehrbüchern vergeblich sucht.

Viertes Heft. Jena 1832.

Taf. XLIII. und XLIV. Phoenix dactylifera L. Dattelpalme. Cocos nucifera. Cocospalme.

Taf. XLV. Sagus farinifera Gärtner. Sagopalme.

Taf. XLVI. Cycas circinalis L. Gemeiner Sagobaum.

Taf. XLVII. Aloë socotrina Haw. und Aloë vulgaris Dec. Gemeine und rothe Aloë.

Taf. XLVIII. Sinapis alba L. und Sinapis nigra L. Weifser und schwarzer Senf.

Die in diesem letzten Hefte enthaltenen Kupfertafeln gehören in artistischer Hinsicht zu den elegantesten und schönsten; und nicht geringeren Fleifs hat Herr Prof. Z. auf den Text verwendet, der vorzüglich in den Abschnitten von den Datteln und Sago-Sorten höchst instructiv ist. Von den Senfsorten des Handels gibt der Herr Verf. dem englischen den Vorzug, welcher der schärfste ist, welche Schärfe durch Zusatz von Essig nicht gemindert wird, wie dies bei dem französischen allerdings der Fall ist. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dafs dem englischen Senfe in der Regel etwas spanischer Pfeffer beigemengt ist, wovon die gröfsere, durch Essig nicht zu mildernde Schärfe abhängt, während der französische jenen Zusatz nicht enthält.

Dem ursprünglichen Plane des Werkes gemäfs sollten auch die merkantilischen Producte des Thierreichs auf gleiche Art bearbeitet werden; bis jetzt aber ist davon noch nichts erschienen. Wenn nun gleich dieses Unternehmen nicht zur Ausführung käme, so wäre es doch höchst wünschenswerth, wenn die hier allerdings noch mangelnden Handelsgewächse in einigen Supplementheften nachgeliefert würden.

Verbesserung.

Bd. XIII. S. 174. Z. 6 v. o. statt Pininsäure lies Sylvinsäure