- IV. daß das Blei, welches chemisch mit dem Ammonio subcarbonico verbunden ist, bei der Sättigung mit Essigsäure nicht abgeschieden wird;
V. daß beim Digestiren einer Mischung aus aufgelöstem Ammonio subcarbonico mit höchst fein zertheiltem Blei eine äußerst geringe Menge von letzterem aufgelöst wird. *)

Dr. Stolze's Bemerkungen über Hahnemann's Quecksilberoxidul und Benzoesäure.

(Aus einem Schreiben an Dr. Brandes).

Halle, den 2. Juni 1823.

Herr Med. Off. Weissenhirtz, hat in Ihrem Archive mit Recht auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, die zur Niederschlagung des Hahnemann'schen Quecksilberoxiduls anzuwendende Menge Aegagrimonium genau zu bestimmen, damit stets ein gleichförmiges Präparat entstehe. Bucholz hatte schon dieselbe Ansicht (Berl. Jahrb. f. d. Pharmazie Jahrg. 12. S. 224), befolgte sie aber bei seiner späteren Vorschrist

*) Wenn die Thatfachen dieses Aufsatzes auch bekannt sind: so wird gewiß jeder Leser von einem jungen Manne, welchem obendrein keine große Hülfswelt zu Gebote stehen, sie gewiß als ein Zeichen eines regen Strebens und Durchdenkens dieses Gegenstandes mit Vergnügen aufnehmen, und mit mir den Verfasser ermuntern, seine Mühe ferner der Wissenschaft zuzuwenden. Br.

schrift nicht. Es reicht aber auch, um stets ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, nicht hin, bios die Menge des Ammoniums genau zu bestimmen, sondern eben so nothwendig ist die feste Bestimmung der in der Lösung vorhandenen Mengen Quecksilberoxiduls und Salpetersäure. Bei Anwendung der Schulhesen, der Bucholzsen oder der Weissenhitzschen Methode kann man nie ganz versichert seyn, auch bei vorschriftsmäßiger Arbeit stets eine salpetersaure Quecksilberoxidullösung von ganz gleicher Zusammensetzung zu erhalten, sondern kleine Abänderungen finden, wie jeder Praktiker weiß, bei jeder einzelnen Arbeit statt, und die Vorschriften selbst weisen auch darauf hin. Um diesen zu entgehen, übergieße ich 8 Theile regelmäßig kristallisirtes einfaches salpetersaures Quecksilberoxidul mit 1 Theile reiner Salpetersäure von 1,250 sp. Gew., und 80 Theilen siedenden reinen Wassers. Waren sämtliche Materialien vollkommen rein, so bildete sich nach einigen Umschütteln eine vollkommen klare Lösung. Nach dem Erkalten vermische ich dieselbe mit 4 Theilen Ammoniumsflüssigkeit von 0,96 sp. Gew., die vorher mit 8 Theilen reinen Wasser verdünnt worden ist, und scheide den Niederschlag auf die bekannte Art ab. Er ist von sammet schwarzer Farbe, sein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten kristallisirten salpetersauren Quecksilberoxiduls, er besitzt alle Eigenschaften, die

Zahner

Sahnenmann demselben beilegt, und enthält mithin auch Ammonium und Salpetersäure. Bei dieser Vorschrift sind alle Materialien genau bestimmt, denn: das regelmäßig kristallisirte einfache salpetersaure Quecksilberoxidul hat stets eine gleichförmige Zusammensetzung, und es muß mithin auch stets ein gleichförmiges Produkt erhalten werden.

Mit der Benzoe und der Benzoesäure habe ich mich in der letzten Zeit sehr angelegentlich beschäftigt, die erstere analysirt, und über die beste Bereitungsart und Reinigung der letzteren viele vergleichende Versuche angestellt. Nach meiner Analyse bestehen die weißen Stücke der Benzoe, wenn man von den darin befindlichen zufälligen Unreinigkeiten und den davon herrührenden Produkten, so wie den beigemengten braunen Benzoeestreifen: absiehet, aus

198,25 Benzoesäure: und

801,75 gelben, in absoluten Aether löslichen
 Harzes,

1000,00

und die braunen Benzoestücke unter gleichen Bedingungen aus

200,25 Benzoesäure und

799,75 braunen, in absoluten Aether unlöslichen Harzes.

Also beide, sowohl die weißen als die braunen Stücke derselben Sorte Benzoe, haben ein und dasselbe quantitative Mischungsverhältniß, nämlich einen Theil Benzoesäure gegen vier Theile Harz, denn die
 kleine

Keine Verschiedenheit zwischen den beiden obigen Analysen ist so gering, daß sie recht gut den Unvollkommenheiten, die den Analysen organischer Körper bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse anhängen, zugeschrieben werden können. Aber den weißen Benzoesäuren dient ein anderes Harz zur Grundlage als den braunen, und Styran Benzoin Dryand. liefert also zwei verschiedene Harze, die zu gleicher Zeit aber von einander gesondert aus denselben ausfließen, und in gleichen Verhältnisse beide mit Benzoesäure angeschwängert sind. Die beiden Harze haben zwar manche Ähnlichkeit, unterscheiden sich jedoch in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von einander, denn das Harz, welches der weißen Benzoe zur Grundlage dient, ist $\frac{1}{2}$ B. in absoluten Schwefeläther, in fetten und ätherischen Ölen löslich, hingegen dasjenige, welches der braunen Benzoe zur Grundlage dient, ist in den genannten Flüssigkeiten unlöslich.

Die Menge der Säure, welche ich in der Benzoe fand, ist bedeutend größer, als Bucholz und John nach ihren Versuchen annehmen. Aber bei den von den beiden letzteren angewandten Zerlegungsmethoden bleibt etwas Säure, wie auch schon John anmerkt, im Harze zurück, und der verflüchtigte Theil Säure war auch gewiß größer als Bucholz annimmt.

Meine vergleichenden Versuche über die Auffindung der besten Methode zur Bereitung und Reinigung der Benzoesäure lieferten mir folgende Resultate. Tausend Gewichts

Gewichtstheile einer fetten Benzoe, die nach der Analyse 194,25 Gewichtstheile reiner Benzoesäure umhielt, lieferten:

Gewichtstheile reiner Benzoesäure	
a) bei der Destillation für sich	76
b) „ „ „ mit salzsaurem Natron	83
c) „ „ „ mit der Hälfte Schwefelsäure	88
d) „ „ „ mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure	86
e) „ „ „ Alaun	81
f) durch Auskochen mit Kalk	135
g) „ „ „ mit basischem kohlensauren Kalk	123
h) „ Digestion mit basischem kohlens. Natron	115
i) „ Auskochen mit basischem kohlens. Natron	120
k) „ Auskochen mit Wasser	59
l) „ Lösung in Weingeist u. s. w. nach der Bucholz'schen Methode	138
m) „ Lösung in Weingeist u. s. w. nach neuer Methode	180.

Meine Methode besteht darin, daß ich die Bucholz die Benzoe in Weingeist löse, aber die Säure vom Harze nun nicht bloß durch Wasser scheide, sondern die Benzoeelösung mit Natron sättige, nun erst Wasser hinzusetze, den Weingeist abziehe, und aus der wässrigen benzoesauren Natronlauge die Säure wie gewöhnlich abscheide. Auf diese Art wird alle Benzoesäure vom Harze getrennt, und eine Verflüchtigung derselben findet ebenfalls nicht statt. Die Benzoe löst sich

ich in der Kälte nur in 3 Theilen Weingeist von 75 Prozent, wobei die der Benzoe stets beigemengten Rindentheilehen 10. fast unangegriffen bleiben. Bewirkt man die Lösung in der Wärme, oder durch eine größere Menge Weingeist, so werden jene Rindentheilehen mit ausgezogen, und diese auszugsartigen Theile sind es eben, die der Reinigung der Säure am meisten widerstreben. Um bei der Sättigung der Benzoesäure mit kohlensaurem Natron die Ausscheidung des Harzes in Klumpen vor der vollständigen Sättigung zu verhüten, wende ich eine verdünnte wässrige kohlensaure Natronlösung an, und vermische diese mit so viel Weingeist, als ohne eine Abscheidung hervorzubringen möglich ist. Ein Ueberschuß von Natron ist nicht gut, weil sonst die Säure gefärbter erscheint, als wenn eine vollkommene Neutralität statt fand, auch selbst dann, wenn man später das freie Natron sättigt, und den dadurch entstehenden Niederschlag von der Präzipitation der Säure absondert.

Zur Reinigung der Benzoesäure ist von den bis jetzt bekannten Methoden die Behandlung der freien Benzoesäure mit Kohle diejenige, welche am leichtesten zum Ziele führt, jedoch erhält man nicht alle Säure Gemisch rein, sondern die späteren Ansätze enthalten Kalt, Kalk 10., und man verliert durch Verflüchtigung und durch das Kohlenpulver eine nicht unbeträchtliche Menge Säure. Ob man Thier- oder Pflanzenkohle anwendet, ist gleichgültig, beide zeigen ohngefähr die nämliche

nämliche Entfärbungskraft, wenn sie nur beide von mattschwarzer Beschaffenheit sind. Die Reinigung der benzoesauren Kalten vermittelst Kohle ist sehr umständlich, denn es wird eine ungemein große Menge Kohlenpulver und eine sehr langwierige Behandlung damit erfordert. Besser gelingt es nach meinen Versuchen mit frischgefällter Thonerde. Man versetzt zu dem Ende eine Lösung des Alauns genau mit so viel kohlensaurem Kalt oder Natron, bis die Thonerde gefällt ist, und weder eine kalische noch saure Reagens statt findet. Von diesem Gemische setzt man der ebenfalls neutralen benzoesauren Kalte oder Natronlösung so viel hinzu, als zur Entfärbung nothwendig ist, welche schon in der Kälte und nach einigen Umschütteln erfolgt. Man filtrirt nun die Lauge ab, süßt die Thonerde gut aus, und sondert durch Schwefelsäure die Benzoesäure wie gewöhnlich ab. Das Ausfüßen der lockeren Thonerde ist allerdings auch umständlich, aber es läßt sich doch vollständiger bewirken als beim lockeren Kohlenpulver, worauf die Presse wenig einwirkt.

Das Ausführlichere über alles Vorstehende enthält die in ein paar Wochen erscheinende 1te Abtheilung des 25ten Jahrgangs des Berl. Jahrbuchs der Pharmazie.