ARCHIV DER PHARMACIE.

CC. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber das Vorkommen von Rubidium in den Runkelrüben.

Von Dr. Emil Pfeiffer aus Jena.

In den Jahren 1864 u. 1865 war ich in einer grossen Syrupsbrennerei Nordfrankreichs beschäftigt, die zugleich auch die Raffinerie der Rübenaschen, sowie die Fabrikation von Conversionssalpeter aus Producten der Rübenaschen in sehr bedeutendem Maasstabe betrieb.

Die Rübenaschen werden durch Verdampfen der, nach dem Abdestilliren des aus dem Zucker entstandenen Alkohols resultirenden Flüssigkeiten und Calcination des Rückstandes gewonnen.

Die Zusammensetzung dieser Rübenaschen variirt je nach dem Boden zugleich aber noch mit den Jahren, indem dieselben bei beginnender Erschöpfung oder doch Ermattung eines Bodens für Rübenkultur immer ärmer an Pottasche und reicher an Soda werden.

Eine Verringerung der Ausbeute an Zucker geht mit dieser Veränderung Hand in Hand, wenn dem Boden nicht eben ein Ersatz für die ihm entzogenen Salze geboten wird. Endlich hängt die Zusammensetzung der Rübenaschen auch noch von der Verfahrungsweise und den Zuthaten ab, die eine solche Fabrik in Anwendung bringt.

Im Mittel war dieselbe in jenen Jahren für die Rübenaschen Nordfrankreichs

Kohlens. Kali	30 pro Cent.
„ Natron	20 „ „
Chlorkalium	18 „ „
Schwefels. Kali	9 „ „
Unlösliche Bestandth. u. Feuchtigkeit	23 „ „
	<hr/> 100,00.

Durch ein erstes Eindampfen der Rohlaugen dieser Rübenaschen (salins) wurde die grösste Menge des schwefelsauren Kalis ausgeschieden, während beim darauffolgenden Erkalten ein grosser Theil des Chlorkalium herauskrystallisirt.

Durch weiteres Eindampfen scheidet sich nun die Soda mit 1 Aequivalent Krystallwasser aus und beim Erkalten nochmals eine gewisse Menge Chlorkalium, so dass die Lauge, auf 50 Grad Aräom. Baumé (1,525 spec. Gew.) angekommen, nur noch geringe Mengen beider Stoffe, hauptsächlich aber kohlens. Kali enthält.

Durch Calcination werden diese Laugen auf weisse Raffinatpottasche verarbeitet.

Von historischem Interesse für die Entwicklung der Kaliindustrie in Frankreich ist es, zu erwähnen, dass vor der Auffindung der Stassfurter Kalilager die Preisverhältnisse der Pottaschensalze ganz andre waren als heutzutage. Damals war das schwefels. Kali am geringsten geschätzt, während das Chlorkalium, als ausschliesslich verwendetes Material für die Fabrikation von Conversionssalpeter so hoch im Preise stand, dass vor meinem Hinkommen noch im Jahre 1862 in jener Fabrik die obenerwähnten Pottaschenlaugen durch Zusatz einer concentr. Lösung von spanischem Steinsalz auf Chlorkalium verarbeitet wurden.

Die entstandene Soda wurde während des Eindampfens herausgefischt und das Chlorkalium krystallisirte dann beim Erkalten der concentr. Lauge.

Als ich hinkam, wurde hingegen der Salpeter dort mittelst des in den Rübenaschen natürlich enthaltenen Chlorkalium gebildet, welche Fabrikation mir speciell oblag.

Dieses Product enthielt noch etwa 10—12 % schwefelsaures Kali, sowie eine geringe Menge kohlen-saurer Alkalien, die durch Zusatz von Chlorcalcium und Salzsäure in entsprechendem Verhältniss in Chlorüre übergeführt wurden, damit man nur Kochsalz als Nebenproduct erhielt.

Zu gleicher Zeit wurden nun auch die Pottaschenlaugen von 50° Aröom. Baumé durch Eindampfen mit einem nahezu gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Chilisalpeter direkt auf Kalisalpeter verarbeitet. Kohlens. Natron wurde während der Eindampfung gezogen und der Salpeter krystallisirte während des Erkaltsens der abgeheberten Laugen.

In den Mutterlaugen sammelte sich allmählig das Chlornatrium, sowie etwas schwefels. Kali, so dass während des spätern Eindampfens ein Gemisch von etwa

52—54 % Chlornatrium,
30—32 % Soda,
und 10 % schwefels. Kali

herausfiel, das unter dem Namen Soude bas degré in den Seifenfabriken eine Verwendung fand.

Diese Mutterlaugen kamen endlich an eine Grenze, wo ihre weitere Eindampfung über freiem Feuer höchst gefährlich wurde, da durch die gleichzeitige Anwesenheit von salpeters. Salzen und Schwefelcyanverbindungen das geringste Anbrennen die augenblickliche Explosion der ganzen Masse zur Folge hatte. Vor meinem Hinkommen war auch ein Paar Arbeiter auf diese Weise schrecklich verbrannt und zugleich das circa 20 Fuss hoch über dem Kessel befindliche Dach in Flammen gerathen.

Das Schwefelcyankalium, das ja einen Bestandtheil verschiedner frischer Theile von Cruciferenpflanzen ausmacht, findet sich zum grossen Theil schon als solches in den rohen Rübenaschen.

In jener Mutterlauge fand ich durch Bestimmung des Schwefels und des Kalis einen Gehalt von 33,34 % Schwefelcyanalkalien. Daneben fanden sich noch salpeters. Salz, Chlorüre, ferner Jod- und Bromverbindungen

und eine Quantität Rubidium, die einem Gehalte von 0,75% Chlorrubidium entsprach.

Durch die Mutterlaugen der gouvernementalen Salpeter-raffinerie zu Paris, an die jene Fabrik bedeutende Mengen Salpeter lieferte, wurde Herr Louis Grandean, Prof. an der Ecole normale zu Paris, zuerst auf das Vorkommen des Rubidium in den Rübenaschen aufmerksam und benutzte unsere explosible Mutterlauge zur Darstellung einer gewissen Menge dieses Metalls.

Zu dem Zwecke wurde die Mutterlauge in einem eisernen Kessel mit Sägespänen und Holzabfällen gemischt erhitzt und so verglimmen gelassen.

Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser erschöpft und die Auszüge auf circa 35 Grad Aräom. Baumé (1,317 spec. Gew.) eingedampft.

Hierbei schied sich ein Salzgemisch von schwefels. Kali und Chlorüren, sowie etwas Soda aus, das in 1000 Grm. schon 2,81 Grm. Rubidiumchlorid enthielt. Die Mutterlauge enthielt kohlen-s. und schwefels. Salze, Chloride, Schwefelalkalien, unterschweflgs. Alkali nebst kleinen Mengen von Jod- und Bromverbindungen.

Sie wurde daher mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und erhitzt, wobei sich ein reichlicher Absatz von Schwefel bildete.

In die hiervon abfiltrirte und wiederum erhitzte Flüssigkeit wurde nun tropfenweise Salpetersäure gegossen, bis zur vollkommenen Austreibung des Jods und des Broms.

Die so erhaltene Lauge enthielt in 1000 Grm. 7,5 Grm. Rubidiumchlorid.

Zu seiner Gewinnung wurde die stark verdünnte Lauge zum Kochen gebracht und mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid oder noch besser mit einer kochend gesättigten Lösung von Chlorkaliumplatinchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag werden durch mehrfaches Waschen mit kochendem Wasser von einem Gehalte an Chlorkaliumplatinchlorid befreit und das zurückbleibende Rubidiumplatinchlorid im Wasserstoffstrome reducirt.

Meinerseits bin ich ebensogut gefahren, indem ich die ursprüngliche Mutterlauge mit einer Lösung von salpeters. Bleioxyd fällte, die salpeters. Salze, mit Kohle gemischt, verpuffte und, mit Salzsäure übersättigt, die Fällung mit Chlorkaliumplatinchlorid vornahm.

Wenn es dem Chemiker, besonders vor der Entdeckung der Spectralanalyse, oft sehr schwer wurde, geringe Mengen im Boden vorhandener Substanzen selbst qualitativ nachzuweisen, so ist es um so interessanter, zu sehen, wie der pflanzliche Organismus mit Leichtigkeit und Regelmässigkeit den ihm gerade entsprechenden Bedarf an denselben zu assimiliren versteht.

Nach direkt ausgeführten Bestimmungen enthält 1 Kilogrm. der Rübenaschen Nordfrankreichs im Mittel 1,75 Grm. Rubidiumchlorid.

Nun aber werden auf 1 Hectare Land in Nordfrankreich etwa 45000 Kilogrm. Rüben gebaut.

Diese liefern:

2650 Kil. Zucker und

1325 „ Syrup.

Letzterer aber in der Operation der Brennerei

318 Liter Alkohol à 36 °

und 145,75 Kilogrm. Rübenasche

mit 255 Grm. Rubidiumchlorid.

Der Kaligehalt in dieser Quantität Rübenasche würde aber betragen:

84,4 Kilogrm., Chlorkalium und der Natrongehalt

32,153 Kilogrm. Chlornatrium.

Die Rübe nimmt also diese drei Substanzen in dem Verhältniss von 255 Grm. Chlorrubidium zu 32,153 Kilogrm. Chlornatrium und 84,4 Kilogrm. Chlorkalium auf (Quantitäten, die in einem Jahre einem Hectare Boden durch die Rübe entzogen werden). Stellt man die 255 Grm. Chlorrubidium gleich 1, so kommt das Chlornatrium auf 126 und das Chlorkalium auf 331.

Ausser dem Rubidium will Prof. Grandeau auch Spuren von Caesium gefunden haben.

Während also die Rübe kein Lithion aufzunehmen scheint, hatte Taback in derselben Gegend gebaut, Kali, Rubidium und Lithium, hingegen nur Spuren von Natrium aufgenommen. Rübsen, ebenfalls in dieser Gegend gebaut, hatte nur Kali und Natron, hingegen weder Rubidium noch Lithium aufgenommen.

Jena, den 17. März 1872.

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen.

Von O. Hesse.

(Schluss.)

Kryptopin.

J. Smiles, in der Fabrik von T. und H. Smith beschäftigt, beobachtete, dass sich in der Mutterlauge des salzsauren Thebains bald seideglänzende, leichte Nadeln abschieden, und veranlasste somit T. und H. Smith*) zur Entdeckung eines Opiumalkaloïds, das letztere Kryptopia nannten, welches wir aber nach dem hiesigen Sprachgebrauch Kryptopin nennen wollen. Später ermittelte Cook**) die Zusammensetzung dieser neuen Base, für welche derselbe die Formel $C^{23}H^{25}NO^5$ aufstellte.

Wenn man auch nicht genau bekannt ist mit den Eigenschaften der Alkaloïde, welche hier in Betracht kommen, so wird man doch erkennen, dass der Weg, den T. und H. Smith zur Reindarstellung der Base einschlugen, nicht zum Ziele führen kann. Uebrigens gestehen die Herren Smith in ihrer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand selbst ein, dass ihr früheres Kryptopinchlorhydrat, von dem sie an Herrn Brady in Newcastle abgaben, Thebainchlorhydrat enthalten habe.

*) Pharm. Journ. Trans. [2] VIII, 595.

**) Dasselbst, 716.