

Die neuesten Erfahrungen über Darstellung der Bernsteinsäure;

zugleich als Beleuchtung der Erwiderung des Herrn
Dr. L. C. Marquart in Bonn auf des Verfassers
Abhandlung über diesen Gegenstand (Archiv der
Pharmacie, December-Heft 1855, pag. 257);

von

E. J. Kohl,
Apotheker zu Brakel.

Berufsgeschäfte hinderten mich, früher als jetzt auf den Aufsatz des Herrn Dr. L. C. Marquart (*Arch. der Pharm. Bd. 85. S. 287.*) etwas entgegen zu können, eines- theils, da der ganze Cyclus der Bernsteinsäurebereitung aus dem äpfelsauren Kalke in Folge der Marquart'schen Einwürfe nochmals gründlich durchgearbeitet wurde (ich kann Herrn Dr. Marquart dafür nur Dank zollen), anderntheils aber wieder die Zeit mangelte, die fernere Bearbeitung des gewonnenen rohen Products vorzunehmen.

Es ist nun geschehen! —

Die folgenden Worte richte ich hauptsächlich an die- jenigen, welche ausser Herrn Dr. Marquart, sich auch mit der Darstellung der Bernsteinsäure aus Vogelbeeren beschäftigen wollen, und werde ich unten zeigen, welche Resultate erzielt wurden, und wie das in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand bereits Ausgespro- chene sich nur auf die genauesten Beobachtungen basirte.

Nur die reine unverfälschte Wahrheit kann der Wis- senschaft sowohl, als den industriellen Zweigen derselben Nutzen und Segen bringen! — Hierbei beharre ich! —

Zunächst nun zur Marquart'schen Erwiderung.

Ueber das Verhältniss, in dem ich zu diesem Manne stand, brauche ich Nichts zu erwähnen, da er selbst dasselbe bekannt gemacht hat.

In seiner Erwiderung fährt Herr Dr. Marquart nun fort „dass glücklich für Ihn fast sämmtliche Blüten

des *Sorb. aucup.* in der Nacht vom 23. — 24. April 1854 erfroren seien.“

Herr Dr. Marquart wird mir die Zweifel, welche ich, so wie vielleicht auch manche Andere, gegen diese seine Behauptung hegen, nicht verargen. Ist ihm denn nicht bekannt, dass der *Sorb. aucup.* sogar in Lappland, wenn auch vielleicht nur strauchartig, vorkommt und dort Blüthen und Früchte trägt? Ist ihm nicht bekannt, dass die Blüthezeit des Baumes aber erst in den Mai und Juni fällt?

Hiernach geht Herr Dr. Marquart zu dem Gährungsprocesse des äpfelsauren Kalks über.

Er schreibt, die Gährung sei gut (?) von Statten gegangen; er habe aus 8 Pfd. trocknen äpfelsauren Kalks 4 Pfd. 27 Loth eines Products erhalten, das bernsteinsaurer Kalk sein sollte, daraus habe er 20½ Loth rohe sublimirte Bernsteinsäure erzielt.

Hat Herr Dr. Marquart, als er die Säure sublimirte, nicht vielleicht den Zusatz von Schwefelsäurehydrat vergessen? Er würde, wenn er ihn gemacht hätte, ein schöneres Product erhalten haben. Nicht ohne Grund habe ich den Zusatz der Schwefelsäure zur rohen Bernsteinsäure vorgeschrieben.

Bei einem zweiten Versuche erhielt er aus 16 Pfd. äpfelsauren Kalks 9½ Pfd. bernsteinsauren (natürlich sein sollenden), aus welcher Quantität 19½ Loth guter Bernsteinsäure gewonnen wurden.

Nach einem speciellen Versuche des Herrn Dr. Marquart nun hinterliessen 60 Gran des sein sollenden rohen bernsteinsauren Kalks, wie er schreibt, nach dem Glühen nur 13 Gran kohlsauren Kalk.

Dies zunächst der Inbegriff der Marquart'schen Entgegnung.

Wohl glaube ich, dass Herr Dr. Marquart zu den angegebenen Resultaten gelangt ist, behaupte aber direct, dass er sich nicht streng an die in meiner früheren Abhandlung gegebenen Vorschriften gebunden hat. Durch

die geringste Abweichung davon erzielt man einestheils verschiedene Resultate, und andernteils ist es möglich, dass selbst die ganze Arbeit verdorben wird, wenn man ihr nicht die gehörige Aufmerksamkeit widmet, und eben dieses giebt zu den verschiedenen Ansichten und auch zu den Irrthümern, welche über die Darstellung der Bernsteinsäure aus dem äpfelsauren Kalke herrschen, Veranlassung.

Ferner nun spricht Herr Dr. Marquart in seinem Aufsätze noch aus, „dass die Darstellung der Bernsteinsäure auf diesem Wege möglich aber nicht rentabel sei und schliesst den Passus mit den Worten: „Dies wiederhole ich hier!“

Ich meinestheils lege nun wenig Gewicht auf diese Worte — genug ich spreche es aus, dass Herr Dr. Marquart bei seiner ganzen Bearbeitung der Vogelbeeren auf Bernsteinsäure einen Fehler und zwar einen grossen Fehler sich hat zu Schulden kommen lassen.

Herr Dr. Marquart mag oft, ich aber gewiss noch öfterer mit diesen Substanzen gearbeitet haben; ich bin von der Richtigkeit aller meiner Beobachtungen so fest überzeugt, dass ich mit meinen Behauptungen frei vor Jeden, wer es auch sei, hintreten kann.

Wenn Herr Dr. Marquart, wie oben angeführt, nun behauptet, aus 60 Gran bernsteinsauren nur 13 Gran kohlensauren Kalks erhalten zu haben, so schlägt er sich mit seinen eigenen Waffen.

Er documentirt dadurch, dass er nachlässig, dass er mit untauglichen Substanzen gearbeitet hat, — mich aber wollte er dadurch in seiner Entgegnung einer Unwahrheit bezüchtigen.

Ich spreche es hier nochmals, was ich bereits in meiner früheren Abhandlung behauptete, aus, dass wenn der bernsteinsaure Kalk gut ist, er 50 Proc. kohlensauren Kalk nach dem Glühen hinterlassen muss.

Was war nun aber, frage ich, das an dem beim

Marquart'schen Versuche an 30 Gran kohlen-sauren Kalks, die doch resultiren mussten, Fehlende?

Organische Substanzen, die nicht dazu gehörten!

Woher rührten dieselben?

Weil Herr Dr. Marquart die Vogelbeeren nach seiner alten Manier entweder wieder gekocht hat, oder es ihm zu viel Mühe verursachte, den kalt ausgepressten Saft nach dem Eindampfen auf das halbe Volumen durch den Spitzbeutel laufen zu lassen, um dann erst die Sättigung mit Kalkmilch vorzunehmen, wie solches vorgeschrieben war. In dem erwähnten Spitzbeutel würde Herr Dr. Marquart das gefunden haben, was ihn von 60 Gran nur 13 Gran festen Rückstandes erhalten liess.

Doch auch hiervon genug. —

Jetzt werde ich darüber Rechenschaft geben, welche Gewichtsmengen der Producte ich bei meinen Arbeiten erhielt, dann meine neueren Erfahrungen mittheilen und endlich dann auch zur Hauptsache für die Fabrikanten, dem Kostenpunkte nämlich, übergehen. Ich erhielt aus 230 Pfd. Vogelbeeren, welche die vorgeschriebene Reife erlangt, d. h. halbreif und von den Stielen gereinigt waren, 163 Pfd. Saft. Dieser Saft lieferte mir, nachdem er auf die Hälfte seines Volums verdampft und durch einen Spitzbeutel colirt war, nach der Neutralisation mit Kalkhydrat 8½ Pfd. sehr schönen äpfelsauren Kalks. Eine zweite Quantität gab, als sie verarbeitet wurde, fast dieselben Resultate.

Der Gährungsprocess lieferte:

- | | |
|--------------------------------------|-----------------|
| 1) Aus 4 Pfd. äpfelsaurem Kalk . . . | 3 Pfd. 7½ Unzen |
| 2) Aus derselben Menge | 3 „ 7 „ |
| 3) Aus derselben Menge | 3 „ 7 „ |
- bernsteinsauren Kalks nach mehrmaligem Auswaschen und Trocknen.

Ich frage, kann man übereinstimmendere Resultate des Gährungsprocesses verlangen? und liefert dies nicht den unumstösslichen Beweis, dass höchstens $\frac{9}{16}$ also

etwas mehr als $\frac{1}{8}$ des angewendeten äpfelsauren Kalks verloren gehen, wenn die Substanzen von der Beschaffenheit angewendet werden, wie ich es in meiner früheren Abhandlung bereits verlangte.

Aus 6 Pfd. des rohen bernsteinsauren Kalks wurden bei Befolgung meiner früheren Angaben (Zersetzung durch Schwefelsäurehydrat) 2 Pfd. $9\frac{1}{2}$ Unzen auf dem Dampfbade eingetrockneter roher Säure von krystallinischer Beschaffenheit und brauner Farbe erzielt.

Diese lieferte mit Schwefelsäurehydrat vor der Sublimation befeuchtet, nach derselben und Krystallisation 1 Pfd. 15 Unzen schöner Säure, entsprechend $32\frac{1}{4}$ Proc. des angewendeten Kalksalzes, oder mit andern Worten, man erhält aus der rohen Säure 75 Proc. reiner Säure.

Aus dem Waschwasser des bernsteinsauren Kalks wurde durch Zersetzung mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäurehydrat noch weit über eine Unze schöner Bernsteinsäure erhalten, ein Fingerzeig, dass es der Mühe lohnt auch dieses, da theils vom Kalksalze etwas mechanisch beim Auswaschen durch den Spitzbeutel geht, theils auch der bernsteinsaure Kalk nicht ganz unlöslich in Wasser ist, ferner zu bearbeiten.

Und nun zu meinen neueren Erfahrungen.

Die Umwandlung der so erhaltenen Bernsteinsäure in medicinische bleibt so wie ich früher angegeben. Man erzielt ein vorzügliches Product, und auf so leichte Weise. Ueber die Darstellungen der übrigen Modificationen der Säure glaube ich mich in meiner damaligen Abhandlung hinreichend ausgesprochen zu haben.

Herr Dr. Marquart giebt an, dass ihm das Pfund rohen äpfelsauren Kalks auf 20 Sgr., sage zwanzig Silbergroschen, zu stehen komme. — Herr Dr. Marquart wird es verzeihen, wenn ich, wie Eingangs dieser Abhandlung, wo des Erfrierens der Vogelbeerblüthen Erwähnung gethan wurde, auch in obige Behauptung Zweifel setze. Doch ich will dabei stehen bleiben, und

bei der folgenden Berechnung nur die Marquart'schen Fabrikpreise zu Grunde legen.

Der Einfachheit wegen stelle ich die Berechnung gleich auf 100 Theile.

1) 100 Pfd. bernsteins. Kalk à Pfd. 20 sgr	66	⌘	20	sg	—	⌘
50 „ Schwefelsäure	2	„	7	„	6	„
Tagelohn für 14 Tage	7	„	—	„	—	„
Grüne Retorte von 12 Quart Inhalt						
nebst Vorlage	1	„	15	„	—	„
Für mehrere Spitzbeutel	1	„	—	„	—	„
Für den Zusatz von Schwefelsäure						
und den späteren von <i>Ol. Succ. rect.</i>		„	10	„	2	„
Feuerung mit Steinkohlen	6	„	—	„	—	„
Summa	84	⌘	22	sg	8	⌘

Ausbeute an Säure nach diesem Verfahren 32 ¹ / ₄ Pfd.,						
das Pfd. à 7 Thlr. 15 Sgr., wie Herr Dr. Marquart die						
medizinische Säure verkauft	241	⌘	26	sg	3	⌘
davon ab die Productionskosten	84	„	22	„	8	„

Reiner Nutzen daher = 157 ⌘ 3 sg 7 ⌘

Dieser Ertrag nach dem alten, und nun zu dem des neuen Verfahrens.

2) 100 Pfd. bernsteinsäuren Kalk . .	66	⌘	20	sg	—	⌘
272 Pfd. sauren schwefelsäuren Kalis,						
wovon aus bereits angegebenen						
Gründen, die nöthige Menge						
Schwefelsäure zu berechnen .	2	„	7	„	6	„
Tagelohn für 7 Tage	3	„	15	„	—	„
Zwei Retorten nebst entsprechenden						
Vorlagen	3	„	—	„	—	„
Für <i>Ol. Succini rectific.</i>	—	„	5	„	8	„
Feuerung mit Steinkohlen	4	„	—	„	—	„
Summa	79	⌘	18	sg	2	⌘

Ausbeute an Bernsteinsäure 36 Pfd.						
im Betrage von	270	⌘	—	sg	—	⌘
davon ab obige Productionskosten . .	79	„	18	„	2	„

Reiner Nutzen daher = 190 ⌘ 11 sg 10 ⌘

Ich glaube bei obiger Berechnung die Preise für Retorten, Feuerung und Arbeitslohn eher viel zu hoch, als zu niedrig angeschlagen zu haben, und zwar aus Gründen.

Soll zur Gewinnung der eben angegebenen Säuremenge (36 Pfd.) Bernstein verwendet werden, so beträgt die Gewichtsmenge desselben, sofern er ohne den Zusatz verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, im besten Falle (ein Pfund Bernstein liefert sodann nur ein Loth) 1152 Pfd. Bernstein.

Der Preis für das Rohmaterial beläuft sich doch mindestens, das Pfund nur zu 5 Sgr. berechnet, auf 192 Thaler.

Wie viele Retorten, da diese doch stets verloren gehen, und Vorlagen so wie Feuerung und Tagelohn dabei in Anrechnung zu bringen, des Zeitverlustes nicht zu gedenken, überlasse ich den Fabrikanten, da mir kein Urtheil darüber zustehen kann.

Bei Anwendung von Schwefelsäure, da man alsdann die doppelte Ausbeute an Bernsteinsäure gewinnen soll, wären zu berechnen:

576 Pfd. Bernstein 96 ₰ — sgr

Für Schwefelsäure, wenn 6 Th. derselben

auf 100 Theile Bernsteins zugesetzt werden,

also ungefähr $30\frac{3}{4}$ Pfund 1 „ 11 „

Summa 97 ₰ 11 sgr

Nun wäre noch die Hälfte der anzuwendenden Retorten u. s. w., als bei oben angegebener Bernsteinmenge von 1152 Pfd. nöthig, zu berechnen, und zugleich in Anschlag zu bringen, dass das *Colophonium Succini* zur Bereitung von Firniss nicht so gut oder fast gar nicht, wie das bei obigem Verfahren gewonnene, verworthen werden kann, bevor ihm nicht, wenn ich nicht irre nach einer vor vielen Jahren vom Herrn Medicinalrath Dr. Bley angegebenen Methode, die Schwefelsäure wieder entzogen wurde.

Wie hoch der bekannte Kupferapparat nebst Zubehör, wie solcher in grossen Fabriken zur Darstellung der Bernsteinsäure wohl in Anwendung gezogen wird, und der die Retorten entbehrlich macht, im Preise steht, kann ich nicht angeben.

In Rückblick auf das Vorgetragene wird es jedem Unbefangenen einleuchten, dass trotz der Marquart'schen Kostenansätze, die namentlich bei der Darstellung des äpfelsauren Kalks gewaltig hoch gehalten sind (andern Leuten kommt derselbe nicht so hoch zu stehen), die Darstellung der Bernsteinsäure aus dem äpfelsauren Kalke, zumal nach meinen neueren Angaben, Vortheile gewährt, die die directe Darstellung aus Bernstein nicht gewähren kann, der der Herr Dr. Marquart in seinem Aufsätze so gewaltig das Wort redet.

Weshalb soll denn die Bernsteinsäure sich nur im Kleinen, und nicht im Grossen aus den anzuwendenden Substanzen darstellen lassen? Herr Dr. Marquart bricht ja selbst durch diesen Ausspruch den Stab über sich, da man denselben so auch auf viele, viele andere chemische Präparate in Anwendung bringen kann, deren Darstellung den Fabrikanten reichlichen Gewinn gewährt.

Dass Herr Dr. Marquart übrigens seine Bernsteinsäure nicht aus dem Bernsteine producirt, dafür spricht schon, dass er in seiner Preisliste weder ein *Colophonium* noch *Oleum Succini*, weder *crudum* noch *rectificatum* führt. Vielleicht bezieht Herr Marquart die Säure aus den ostpreussischen Fabriken?

Ueber den flüchtigen Stoff, welcher sich beim Sättigen des Vogelbeersaftes mit Kalk entwickelt, werde ich hoffentlich Nächstens etwas veröffentlichen können, da derselbe von grossem Interesse für die Wissenschaft zu sein scheint.

Nachschrift.

Nachdem bereits vorstehende Abhandlung zum Drucke bereit lag, kam mir die „Kölner Zeitung“ No. 157. vom

8. Juni d. J. zu Händen, in deren Beilage ein Bericht über die 14. General-Versammlung des naturhistorischen Vereins für Rheinland und Westphalen abgedruckt ist.

Herr Dr. Marquart hat darin einen Vortrag über *Sorbus aucuparia* gehalten.

Nachdem Herr Dr. Marquart diesem schönen Baume eine gewaltige wohlverdiente Lobrede gespendet, in die mit einzustimmen ich durchaus nicht abgeneigt bin, redet er davon, dass derselbe bis zum höchsten Norden vorkomme, und dass die schönen Beeren noch bis zum strengen Froste (wie bekannt) die kahlen Aeste schmückten. Er räth dringend zum Anbau des Baumes auf den kahlen Höhen der Eifel, die sich vorzüglich dazu eigneten — doch gewiss nicht ohne Grund! — fand jedoch in der Person des Herrn Oberforstmeister v. Steffens einen Gegner.

Wie stimmt das Alles aber mit seiner, in der auf meine frühere Abhandlung verfassten Entgegnung aufgestellten Behauptung, mit dem Erfrieren der Blüthen im April?

Weiter giebt Herr Dr. Marquart nun zu, dass es damit seine Richtigkeit habe, dass durch die Gährung des äpfelsauren Kalks mit faulendem Casein bernsteinsaurer nach Dessaigne und Liebig gebildet werde. Nach meinen Angaben will er, wie er sich in seiner Entgegnung äussert, nur ein bernsteinsaurer Kalk sein sollendes Product erzielt haben. — Welch ein Widerspruch!

Er beharrt ferner dabei (aus welchem Grunde, weiss ich nicht), dass die Versuche im Grossen ihn gelehrt hätten, dass die Bereitung der Bernsteinsäure auf diese Weise nicht rentabel sei u. s. w.

Ich glaube die Marquart'schen Einwürfe durch obige Abhandlung hinreichend bekämpft zu haben.

Von dem Herrn Verfasser ist mir eine ganze Reihe von Präparaten vorgelegt worden, als äpfelsaurer und

bernsteinsaurer Kalk, Bernsteinsäure in verschiedenen Zuständen der Reinheit sämmtlich in anerkennenswerther Beschaffenheit. Ebenso hat mir derselbe die zwischen ihm und Herrn Dr. C. L. Marquart gepflogene Correspondenz übersendet.

Es geht aus alle dem hervor, dass die Darstellung der Bernsteinsäure aus den Vogelbeeren auch in praktischer Hinsicht alle Aufmerksamkeit verdient von Seiten unbefangener Forscher.

Dr. Bley.

Neue Beobachtungen über das Bor.

(Von Herrn Ober-Medicinalrath Professor Dr. Wöhler mitgetheilt.)

Aus einer der K. Societät am 1. December vorgelegten Abhandlung *) der HH. Sainte Claire Deville und F. Wöhler: „Neue Beobachtungen über das Bor und einige seiner Verbindungen“ geben wir folgenden Auszug.

Zu diesen Untersuchungen bemühten sich die Verf., sich vor Allem einen grösseren Vorrath von amorphem Bor zu verschaffen und dazu eine geeignete Methode zu finden. Sie erreichten ihren Zweck so vollkommen, dass es ihnen, nach dem in der Abhandlung beschriebenen Verfahren, leicht war, über 1 Pfund Bor darzustellen.

Zunächst machten sie damit die Beobachtung, dass es aus diesem amorphen Zustand in den krystallisirten versetzt werden kann. Es geschieht dies dadurch, dass man es in Berührung mit Aluminium einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Gleich wie das schmelzende Eisen in Berührung mit dem amorphen Kohlenstoff diesen auflöst und beim Erstarren als Graphit krystallinisch ausscheidet, so löst das schmelzende Aluminium eine gewisse Menge Bor auf, das beim Erstarren des Metalls

*) Ausführlich publicirt im 105. Bde. der *Annalen der Chemie und Pharmacie*.