

II. Monatsbericht.

Zur Ausmittlung der Gifte.

Otto hat in Bezug auf obigen Gegenstand Resultate erhalten, von denen einige besonders bemerkenswerth sind:

1) Arsengehalt der Salzsäure. Es ist durchaus nöthig, die zur Ausmittlung von Giften zu verwendende Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. 4 Pfund Salzsäure, die als arsenfrei betrachtet war, gaben nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser und Behandlung mit Schwefelwasserstoff nach längerem Stehen eine Ablagerung, woraus nach dem Marsh'schen Verfahren noch ein deutlicher Arsenspiegel erhalten wurde. Spuren von Arsen wurden immer nur bei Untersuchung grosser Mengen der Säure gefunden, Salzsäure wird aber bei Ausmittlung des Arsens, wie der Metalle überhaupt in Gemeinschaft mit chlorsaurem Kali, zur Zerstörung der organischen Substanzen oft pfundweise verbraucht.

2) Arsen im Kesselstein. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen des Arsens in den oherigen Absätzen der Eisenwässer in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die Arsensäure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte Otto in allen Ablagerungen aus Wasser Arsen finden zu müssen. In der That fanden sich auch in dem Kesselstein eines Theekessels und eines Dampfkessels Arsen. Der Kesselstein wurde mit Salzsäure behandelt, durch die filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und der entstandene Niederschlag durch weitere Prüfung als Arsen erkannt.

3) Arsen, nicht immer durch das Löthrohr zu erkennen. Die Unbekanntschaft mit der von Rose in seinem Handbuche der analytischen Chemie hervor gehobenen Thatsache, dass geringe Mengen des Arsens neben grossen Mengen mancher Metalloxyde nicht ohne Weiteres durch das Löthrohr zu erkennen sind, wird in einem speciellen Falle bei einem Vergiftungsprocesse als

zu einem grossen Irrthum führend bezeichnet. Es war in diesem Falle entscheidend über Leben und Tod, ob Arsen auf der Stelle eines eisernen Ofens, auf welcher ein Glas zersprungen war, gefunden wurde, oder nicht. Ein Theil des abgeschabten Rostes erschien vor dem Löthrohr arsenfrei, als aber der Rost mit Kalilauge ausgekocht, der Auszug mit Schwefelsäure angesäuert und in den Apparat von Marsh gebracht war, resultirten die schönsten Arsenspiegel. Otto goss eine Lösung von 2 Gran Fliegenstein in Wasser auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens, der täglich geheizt wurde. Nach 2 Monaten wurde der Rost abgeschabt, er gab vor dem Löthrohr keinen Arsengeruch, auf nassem Wege untersucht wurde aber das Arsen sogleich gefunden.

4) *Ermittelung der giftigen Alkaloide.*
Die Methode von Stass zur Auffindung und Erkennung organischer Basen in Vergiftungsfällen gründet sich bekanntlich darauf, dass die Alkaloide von Aether gelöst werden, ohne, nach Beseitigung des Fetts, andere Stoffe, welche neben den Alkaloiden vorhanden sind, aufzunehmen. Die Unlöslichkeit der Salze der Alkaloide ermöglicht ausserdem die Befreiung der Alkaloide von etwa noch vorhandenen in Aether löslichen Stoffen. Otto verfährt dabei so, dass er die Aetherlösung, welche das Alkaloid enthält, verdunstet, das zurückbleibende unreine Alkaloid in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser löst und diese Lösung wiederholt mit Aether schüttelt. Giebt man dann kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu und führt man nun das Alkaloid in Aether über, so hinterlässt es die Aetherlösung beim Verdunsten sehr rein, zum grossen Theil krystallinisch. Um zu zeigen, wie in seinem Laboratorium verfahren wird, giebt Otto als Beispiel die Vorschrift zur Untersuchung einer strychninhaltigen Speise, wie folgt: Man digerire mit starkem Weingeist unter Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure, filtrire, verdampfe den Auszug, filtrire die nunmehr wässrige Flüssigkeit, wenn nöthig, nach Zugabe von etwas Wasser, von dem ausgeschiedenen Filter, Harze u. s. w. verdampfe wieder, ziehe den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol aus, verdampfe und nehme den Rückstand durch wenig Wasser auf. Anstatt nun aus dieser Lösung das Alkaloid ohne Weiteres durch Alkali frei zu machen und in Aether überzuführen, schüttelt man die Lösung erst wiederholt mit Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird und beim Verdunsten einen Rückstand lässt, dann

erst gebe man kohlenensaures Natron hinzu und löse das Alkaloid durch Aether. Es wird beim Verdampfen rein zurückbleiben.

5) Prüfung der Alkaloide. Nach dem Verdunsten der Aetherlösung der nicht flüchtigen Alkaloide zuletzt auf einer warmen Stelle, bleibt häufig oben im Schälchen ein Ring von gelbem, amorphem, nicht völlig reinem Alkaloid zurück, darunter aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt. In den relativ grössten Krystallen tritt das Narkotin auf, das beim Vorhandensein von Opium erhalten wird. Das Strychnin zeigt sich in kleinen vereinzelt Krystallblättchen, ähnlich das Morphin. Das Veratrin erscheint pulverig oder nur harzartig, das Colchicin konnte nur harzartig erhalten werden. Mit einzelnen kleinen Partikelchen sucht man die Reactionen zu erhalten.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird am besten in kleinen Porcellanschalen ausgeführt, in denen sich die Färbung am deutlichsten zeigt. Die Prüfung mit den Reagentien, welche nicht auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man aber zweckmässig in kleinen Uhrgläsern vor und stellt diese auf eine dunkle Unterlage z. B. schwarzes Glanzpapier, um die Niederschläge möglichst erkennbar zu machen. Zur Ermittlung der Natur des Alkaloids macht man mehrere Versuche. Man bringt ein Körnchen der nach der Verdunstung der Aetherlösung zurückgebliebenen Substanz in ein Paar Tropfen Schwefelsäure und erwärmt, rothe Färbung deutet auf Veratrin, violette Färbung bei Zusatz von chromsaurem Kali auf Strychnin. Ein Körnchen bringt man in einige Tropfen Jodsäurelösung, gelbe Färbung und Geruch nach Jod deuten auf Morphin, auf Zusatz von Kleister entsteht dann blaue Jodstärke. Durch Auflösen eines Körnchens in Wasser, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, und Zusatz von verdünnter neutraler Eisenchloridlösung mittelst eines Glasstabs erhält man mehr oder weniger rein die blaue Färbung, welche Morphin anzeigt. Ein Körnchen wird mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure vermischt; violette Färbung deutet auf Colchicin. Brucin färbt mässig concentrirte Salpetersäure roth, giebt man dann mittelst eines Glasstabs Zinnchlorürlösung hinzu, so entsteht eine prächtig blaue oder violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, färbt sich beim Erwärmen mit Narkotin

dunkelroth. Ausserdem ist das Narkotin durch die Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser wohl charakterisirt. Die flüchtigen Alkaloide Coniin und Nikotin werden an dem flüssigen Zustande und dem Geruche erkannt. Der durchdringende widrige Geruch des Coniins unterscheidet dies Alkaloid auch von dem Nicotin, das überdies in Wasser leicht löslich ist, während das Coniin nur wenig gelöst wird. (*Ann. der Chem. u. Pharm.* XXIV. 39 — 52.) G.

Beitrag zur gerichtlichen Untersuchung auf Arsenik.

Wenn man zum Zwecke einer gerichtlichen Analyse arsenikhaltige thierische Organe, die in Fäulniss übergegangen sind, nach der von Danger und Flandin vorgeschlagenen Methode mittelst concentrirter Schwefelsäure verkohlt, so bleibt ein nicht unbeträchtlicher Theil des, durch die Fäulniss gebildeten Schwefelarsens beim Auslaugen der Kohle mit Wasser in derselben zurück, und entgeht auf diese Weise der Analyse.

Um dies zu beweisen stellte Dr. Blondlot in Nancy folgenden Versuch an.

500 Grm. von der Leber und Milz eines, mit Arsenik vergifteten Mannes wurden mit 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure verkohlt und die trockene und zerreibliche Kohle mit 30 Grm. rauchender Salpetersäure behandelt. Nachdem die Kohle von Neuem getrocknet worden, wurde sie mit kochendem destillirtem Wasser gehörig ausgelaugt, und gab im Marsh'schen Apparate einen deutlichen Arsenspiegel.

Weitere Auslaugungen mit kochendem Wasser zeigten keine Spur von arseniger Säure.

Nun wurde die Kohle zu wiederholten Malen mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit behandelt, die dadurch erhaltene schwärzliche Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, in einer Porcellanschale mit heisser rauchender Salpetersäure behandelt, von Neuem zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst, filtrirt, und dadurch eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die im Marsh'schen Apparate in kurzer Zeit einen ebenso dichten und ausgedehnten Arsenspiegel ansetzte, als die erstere.

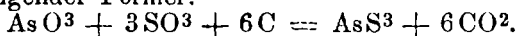
Um nun festzustellen, ob alles in der Kohle zurückgebliebene Schwefelarsen allein durch die Fäulniss erzeugt worden, oder ob die Behandlung der organischen Materie

46 *Erkennung des Fluors. — Versuche mit Goldplättchen.*

mit Schwefelsäure auch ihren Antheil daran habe, machte Blondlot noch folgenden Versuch.

Er behandelte 250 Grm. frischer Rinderlunge mit 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure, welcher vorher eine filtrirte Lösung von 2 Centigramm. arseniger Säure zugesetzt worden war, verfuhr weiter, wie früher, und erhielt ganz dasselbe Resultat.

Dieser zu wiederholten Malen angestellte Versuch zeigt klar, dass durch die Behandlung der Arsenik enthaltenden thierischen Organe, ein beträchtlicher Theil des Giftes in Schwefelarsen umgewandelt wird, und zwar nach folgender Formel:



(*Journ. de Pharm. d'Anvers. Déc. 1857. pag. 633 etc.*)

Hendess.

Ueber die Erkennung des Fluors.

J. Nickles weist nach, dass bei dem gewöhnlichen Verfahren das Fluor nachzuweisen, indem man die Probe mit Schwefelsäure übergiesst und den aufsteigenden Dampf auf eine mit Wachs überzogene Glasplatte wirken lässt, in deren Wachsüberzug man Schriftzüge einradirt hat, auch ohne Gegenwart von Fluor die Schriftzüge allein durch die Wirkung des Dampfes von rauchender Schwefelsäure ins Glas schwach eingätzt werden. Alle Mineralsäuren verhalten sich in dieser Beziehung gleich. Soll die Entscheidung für Fluor zuverlässig sein, so muss man den Dampf auf eine Bergkrystallplatte wirken lassen, diese wird von anderen Säuren nicht angegriffen und vom Fluorwasserstoff angeätzt. (*Compt. rend. Tom. 44. — Chem. Centrbl. 1857. No. 31.*)

B.

Faraday's Versuche mit dünnen Goldplättchen.

In einer Rede, welche Professor Faraday in der Versammlung der naturforschenden Gesellschaft in London hielt, bemerkte er unter anderem: er sei durch gewisse Erwägungen veranlasst worden Proben anzustellen, um die Wirkung solcher Körper auf die Strahlen des Lichts kennen zu lernen, welche, wenn in kleinen Quantitäten, eine starke eigenthümliche Einwirkung auf das Licht besäßen und welche auch in so dünne und winzige Plättchen zertheilt werden können, dass sie ganz in die Dimensionen einer Lichtwelle hineinkämen, während

sie von der Kraft, die sie in der Masse hatten, immer noch mehr oder weniger behielten. Obgleich er bis jetzt nur wenig Neues bei diesen Versuchen gelernt, hält er es doch für seine Pflicht, die Mitglieder des Instituts von den gemachten Fortschritten einigermaassen in Kenntniss zu setzen. Die Lichtschwingungen betragen für den violetten Strahl 59,570 in 1 Zoll, und für den rothen Strahl 37,640 in 1 Zoll; es ist der seitliche Theil der Schwingungen des Aethers, von dem man hypothetisch voraussetzt, er afficire das Auge, allein das Verhältniss der Zolle bleibt dasselbe.

Nun ist ein Goldplättchen, wie der Mechaniker es liefert, nur $\frac{1}{280000}$ Zoll dick, so dass sieben und ein halbes dieser Plättchen in den Raum, welcher eine einzige Lichtwelle des rothen Strahls, und fünf in den Raum, welchen eine violette Welle einnimmt, gebracht werden können. Gold von dieser Dicke und in diesem Zustande ist durchsichtig, es pflanzt grünes Licht fort, während gelbes Licht reflectirt wird; auch ist aller Grund vorhanden zu glauben, dass, wie es bei allen gewöhnlichen Körpern geschieht, einiges aufgefangen wird. Wenn man ein Goldplättchen auf eine Wasserschicht auf Glas legt, so kann man das Wasser leicht entfernen, und Auflösungen an die Stelle desselben setzen; auf diese Weise lässt sich eine Chlor- oder Cyankaliumlösung anwenden, um das Goldhäutchen zu verdünnen, und da letzteres die anderen im Gold vorhandenen Metalle (Silber z. B. welches Chlor als ein Chlorid zurücklässt) auflöst, so giebt es ein reines Resultat, und wenn man das Cyanid abwischt und die letzten Wasserüberbleibsel abträufelt und trocknet, so bleibt das Häutchen am Glase hangen; man kann damit experimentiren, obgleich in einem Zustande ungemainer Dünnhcit. Wenn man dieses Häutchen entweder mit der elektrischen Lampe, oder dem Sonnenspectrum, oder dem Mikroskop untersuchte, war es an vielen Stellen, wo seine Dicke nicht den zehnten oder zwanzigsten Theil des ursprünglichen Goldplättchens betragen konnte, scheinbar zusammenhängend. An diesen Stellen zeigte sich das Gold als etwas sehr Durchsichtiges, indem es gelbes Licht reflectirte, und grüne und andere Strahlen fortpflanzte; es war so dünn, dass es wahrscheinlich nicht mehr als den hundertsten Theil einer Lichtschwingung einnahm, und doch wurde keine besondere Wirkung hervorgebracht. Die Strahlen des Spectrums wurden nach einander hindurchgesendet; ein Theil von allen derselben

wurde entweder aufgehalten, oder zurückgewendet, der aber welcher hindurchging, war seinem Charakter nach unverändert, mochte sich das Goldplättchen nun unter gewöhnlichen Umständen, oder in sehr intensivem magnetischem Kraftfelde befinden. Wenn man eine Goldauflösung in eine Phosphordampf enthaltende Atmosphäre bringt, so wird das Gold zerlegt, indem sich Häutchen bilden, welche man waschen und auf Glas legen kann, ohne dass ihr Zustand oder ihre Beschaffenheit vernichtet wird; diese schwanken von der äussersten Dünnigkeit bis zur Dicke des Goldplättchens oder mehr, und haben verschiedene Grade reflectiver und transmissiver Kraft; sie besitzen eine grosse Mannigfaltigkeit der Farbe, vom Grau bis zum Grün, allein sie gleichen den Goldplättchen darin, dass sie die Lichtstrahlen nicht ändern. (*Das Ausland. No. 51. 1857. S. 1223 — 1224.*) Bkb.

Krystallisirtes Rhodansilber.

Gössmann digerirte frisch gefälltes Silberoxyd in gelinder Wärme mit einer Lösung von Rhodanammonium. Es fand dabei eine fortwährende Entwicklung von Ammoniak statt, indem Silberoxyd aufgelöst wurde und neben unverändertem Rhodanammonium sich eine Verbindung von Rhodansilber mit Rhodanammonium bildete. Alles Rhodanammonium in das letztgenannte Doppelsalz überzuführen gelang nicht, wurde die Lösung aber mit Aetzammoniak versetzt, so fing sie allmählig an zu opalisiren und es begannen sich einzelne perlmutterglänzende farblose Blättchen abzuscheiden, die sich so vermehrten, dass nach kurzer Zeit die Flüssigkeit vollständig von diesen Krystallen erfüllt war, die sich bei der Analyse als Rhodansilber erwiesen. Salzsäure wirkte ebenso, wie wässriges Ammoniak, nur zerfielen die Krystalle bald zu einem körnigen Pulver. Der Vorgang bei dieser Bildung gehört zu den schönsten Erscheinungen einer raschen Krystallbildung und erinnert an die Bildungsweise des thionursauen Ammoniaks. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 76 — 77.*) G.

Ueber Fällung von chemisch reinem Silber aus kupferhaltiger Auflösung.

Dr. H. Hirzel hat gefunden, dass Aluminium aus kupferhaltigen Silberlösungen nur das letztere Metall, aber

keine Spur Kupfer fällt. Will man das Aluminium zur Trennung dieser beiden Metalle benutzen, so löst man das kupferhaltige Silber in verdünnter Salpetersäure, filtrirt die Lösung, verdünnt mit der 20- bis 30fachen Menge Wasser, legt ein Stück platt geschlagenes Aluminium hinein und erhitzt in einem Glaskolben zum Sieden. Es zeigen sich bald Krystallfittern, welche sich auf dem Aluminium ablagern. Ist die Flüssigkeit verdünnt genug, so geht die Fällung rasch vor sich; das Ende der Operation erkennt man daran, dass sich immer kleinere Silberfitter ausscheiden und sich zuletzt die erst prächtige Vegetation mit einem schmutzig-grauen Pelz von feinertheiltem Silber bedeckt. Ist dieser Punct eingetreten, so enthält die Flüssigkeit nur noch Spuren von Silber. Das gefällte Silber wird mit heissem Wasser ausgewaschen und einige Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt, um etwa vorhandenes Aluminium zu entfernen. Das abermals mit heissem Wasser ausgewaschene Silber ist nun vollständig rein. (*Zeitschr. für Pharm.* 1858. S. 33—35.)

E.

Darstellung reinen Silbers aus kupferhaltigem.

Nach W. Wicke wird reines Silber aus kupferhaltigem nach folgender Methode dargestellt. Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht, mit Wasser verdünnt und beide Oxyde durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron in der Wärme gefällt. Die beiden kohlensauren Salze werden dann unter Erhitzen durch eine Traubenzuckerlösung reducirt, das Kupferoxyd zu Oxydul, das Silberoxyd zu Metall. Die Reduction beginnt sofort, das Kochen aber muss, um alles kohlensaure Silberoxyd zu reduciren, eine Zeitlang fortgesetzt werden. Der gesammelte Niederschlag wird noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak in der Wärme behandelt. Das Kupfer löst sich auf, das Silber bleibt rein zurück. Die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak wird so oft wiederholt, als sich die Lösung noch blau färbt. Das Auswaschen geschieht durch Decantiren. Ist das Silber nicht vollständig reducirt, so löst sich in dem kohlensauren Ammoniak auch Silber auf. Wicke hatte das Kochen mit Traubenzucker etwa 10 Minuten unterhalten und fand dann kein Silber im Filtrat. (*Ann. der Chem. u. Pharm.* XXII. 143—144.)

G.

Ueber Reduction mehrerer Salzlösungen durch Aluminium.

Henry Mason ist der Meinung, wie Deville, dass das Aluminium neben Eisen und Chrom zu stellen sei. Er giebt an, dass aus den Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Chlor und Cyanquecksilber, Zinnchlorid die Metalle durch Aluminium gefällt werden. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl.* 1857. No. 39.) B.

Darstellung krystallisirter Molybdänsäure aus Molybdänglanz.

Das einfachste Verfahren, um aus dem natürlichen Schwefelmolybdän die Molybdänsäure gleich in glänzenden Krystallen und rein zu erhalten, besteht nach Wöhler darin, dass man den Molybdänglanz in Stückchen in einem Glasrohr mit Hülfe eines Aspirators in einem Strom von atmosphärischer Luft so lange erhitzt, bis der letzte Rest von Schwefelmolybdän oxydirt ist. (*Ann. der Chem. und Pharm.* XXIV. 376.) G.

Meteorsteinfall in Tennessee.

Am 5. August 1855 Nachmittags 2 $\frac{1}{2}$ Uhr ist während eines Regensurmes, 2 engl. Meilen von Petersburg, Grafschaft Lincoln, Staat Tennessee, unter einem kanonenschussähnlichen Knall, dem vier bis fünf schwächere folgten, ein etwa 3 Pfund wiegender Meteorstein von unregelmässig rhomboëdrischer Form herabgefallen. Professor J. L. Smith fand darin: 49,21 Kieselerde, 11,05 Thonerde, 20,41 Eisenoxydul, 9,01 Kalk, 8,13 Talkerde, 0,04 Mangan, 0,5 Eisen, 0,06 Schwefel, 0,83 Natron und Spuren von Nickel und Phosphor. Das mit dem Magnet ausziehbare Nickeleisen betrug 2,5 Procent. Das specifische Gewicht war = 3,28. (*Sillim. Journ. N. Ser.* XXIV. 134. — *Poggend. Annal.* 1858. S. 434.) E.

Analysen von Indisch-Roth und der Terra de Sienna.

Unter der Benennung Indisch-Roth kommt aus dem Persischen Golfe ein Farbematerial in kleinen Klumpen als ein hartes, grobes Pulver nach Europa. Es ist dunkelroth, mit einem Stiche ins Purpurne. Specifisches

Gewicht = 3,843. Die Analysen haben folgende Resultate gegeben: I. das bei 100⁰ getrocknete und mittelst Alkali aufgeschlossene Material, II. der in Salzsäure lösliche Theil desselben.

	I.	II.	
	Von 100 Th.	gelöst.	
Kieselsäure	30,17	—	
Eisenoxyd	56,59	3,91	SiO ³ 30,17
Thonerde	3,79	2,22	Fe ² O ³ 52,68
Kalk	2,65	2,65	Al ² O ³ 1,57
Talkerde	1,43	0,87	
Schwefelsäure ...	2,28	2,28	
Kohlensäure	1,73	1,73	
Wasser	1,62	—	
	100,26	13,66.	

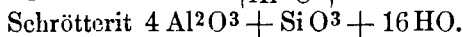
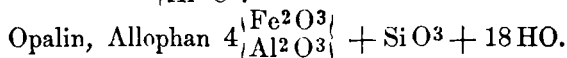
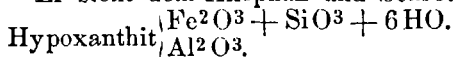
Die Hauptbestandtheile entsprechen der Formel Fe²O³, SiO³, die einer Verbindung des Eisenoxyds entspricht, ähnlich der Thonerdeverbindung Al²O³, SiO² des Xenoliths.

Terra de Sienna. Diese Erde, die in der Nähe von Sienna gefunden wird, ist eine braungelbe Substanz, die durch Glühen kastanienbraun wird. Specifisches Gewicht 3,46. Die Analyse gab:

Kieselsäure.....	11,14	SiO ³	11,04
Thonerde	9,47	Fe ² O ³	76,09
Eisenoxyd.....	65,35	Al ² O ³	
Kalk	0,53	H ² O	12,87
Talkerde	0,03		100,00.
Wasser.....	13,00		
	99,52.		

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers sind so abweichend von denen anderer Substanzen, dass Th. H. Rowney den Namen Hypoxanthit vorschlägt. Er haftet der Zunge stark an, absorbirt eine grosse Menge Wasser ohne feucht zu erscheinen, färbt die Flüsse mit Eisenreaction, wird von Salzsäure nicht angegriffen.

Er steht dem Allophan und Schrötterit sehr nahe:



(*Edinb. new philosoph. Journ. New Ser. Vol. II. — Chem.-pharm. Centrbl. 1855. No. 55.*) B.

Untersuchung des Wassers des Rakoczy's, Pandurs und Maxbrunnens zu Kissingen.

J. Liebig hat eine Analyse der oben genannten Brunnen unternommen und ist zu folgenden Resultaten gelangt.

In einem Pfunde = 7680 Gran sind enthalten

a) in wägbarer Menge:

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunn.
Kohlensaures Eisenoxydul.....	0,2425	0,2028	Spuren
Kohlensaure Magnesia	0,1309	0,3439	0,5608
Kohlensaurer Kalk	8,1482	7,7939	4,6258
Phosphorsaurer Kalk	0,0431	0,0401	0,0317
Kieselsäure	0,0991	0,0315	0,0689
Schwefelsaurer Kalk	2,9904	2,3074	1,0607
Chlornatrium.....	44,7133	42,3990	17,5252
Schwefelsaure Magnesia.....	4,5088	4,5908	1,8246
Chlorkalium	2,2034	1,8539	1,1405
Chlormagnesium.....	2,3331	1,6253	0,5116
Bromnatrium	0,0644	0,0544	Spuren
Salpetersaures Natron.....	0,0715	0,0271	0,6543
Chlorlithium.....	0,1537	0,1290	0,0044
Ammoniak.....	0,0070	0,0295	0,0653

b) in unwägbarer Menge:

	Spuren	Spuren	Spuren
Jodnatrium	Spuren	Spuren	Spuren
Borsaures Natron	"	"	"
Schwefelsaurer Strontian	"	"	nicht nachweisbar
Fluorcalcium	"	"	Spuren
Phosphorsaure Thonerde.....	"	"	"
Kohlensaures Manganoxydul ...	"	"	nicht nachweisbar
Arsen	"	"	Spuren
Organische Materie	"	"	"
Summe der fixen Bestandtheile	65,7024	61,3991	28,0085
ohne Mitzählung des Ammoniaks			
Directe Bestimmung	64,4189	61,2088	28,1252

Gesamtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei der Quelltemperatur und 760^{mm} B.

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunn.
In 1 Pfd. = 32 Cubz. Wasser	41,77 Cz.	48,17 Cz.	44,85 Cz.
Specifisches Gewicht	1,00734	1,00660	1,00341
Temperatur nach Celsius....	10,7	10,7	9,2

Die im Wasser aufsteigenden Gase enthalten in 100 Volumen:

	Rakoczy	Pandur	Maxbr.
Kohlensäure.....	96,1	98,1	85,6
Sauerstoff.....	—	—	1,0
Stickstoff.....	3,9	1,9	13,4
	100,0	100,0	100,0.

(Ann. der Chem. u. Pharm. XXII. 145—146.)

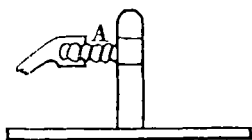
G.

Gasapparat zu organischen Analysen und zum Glühen von Röhren; von W. Heintz.

Verfasser hat die Einrichtung, welche Bunsen den zu chemischen Zwecken dienenden Gaslampen ertheilt hat um einen Gasbrenner herzustellen, welcher eine nicht leuchtend-brennende Flamme hervorbringt, zu Grunde gelegt.

Das aus einem Gashahn austretende und durch ein Kautschukrohr weiter geleitete Gas tritt in ein kurzes, horizontal stehendes Messingrohr

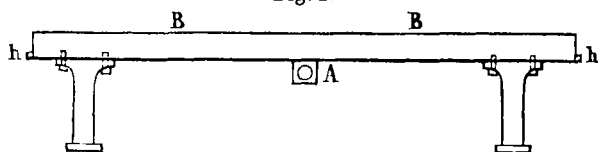
Fig. 2.



A Fig. 2. und 4., das mit einem darauf senkrecht stehenden, ebenfalls horizontal liegenden Messingrohr B, Fig. 1., communicirt. Aus letzterem tritt das Gas nach oben

hin durch in einer Reihe stehende Löcher von Stecknadeldicke aus. Damit das ausströmende Gas ohne Leuchten brenne, wird auf dieses hori-

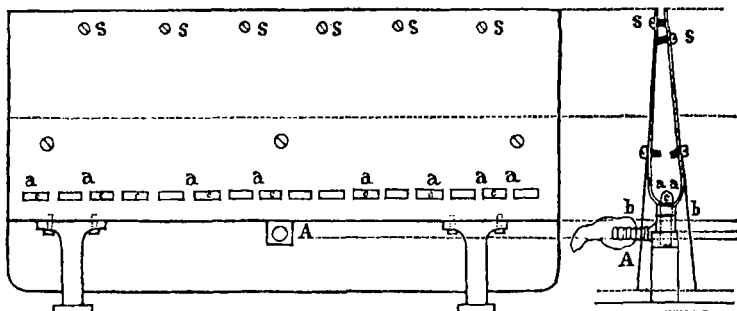
Fig. 1.



zontale Rohr ein Apparat aufgesetzt, den Fig. 3. und 4. zugleich mit dem eigenthümlichen Gasrohr darstellt. Er ist aus Messingblech, hat die Länge des horizontalen Gasrohres und kann über denselben geschoben werden, so dass an letzterem angebrachte Halter Fig. 1. *h h* ihn fest

Fig. 3.

Fig. 4.



halten. Die Höhe jenes Aufsatzes über den Löchern, aus denen das Gas ausströmt, beträgt $4\frac{1}{2}$ Zoll. Der obere Spalt, aus dem das Gasgemisch austritt, hat eine Weite von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{3}{16}$ Zoll. Die Länge ist etwa $\frac{1}{8}$ Zoll grösser als die des Gasrohres *B*, Fig. 1.

Ist dieser Aufsatz auf dem horizontalen Rohre befestigt, so ist die Stelle gegeben, wo die Löcher anzubringen sind, durch welche die Luft eintritt, welche sich mit dem Gase mischen soll. Dicht über der Stelle nämlich, wo sich die Löcher des horizontalen Rohres befinden (bei *a* Fig. 3. und 4.) ist der Aufsatz bauchig erweitert. An der Stelle, wo das Gasrohr aufhört, beginnt diese bauchige Erweiterung, so dass die Löcher in dem Aufsätze (Fig. 3. *c*) sich etwas nach unten wenden. Nach oben hin verengt sich dann dieser Aufsatz, so dass die obere Oeffnung nur $\frac{1}{8}$ bis $\frac{3}{16}$ Zoll Weite hat.

Die seitlichen Löcher in dem Aufsatz haben $\frac{1}{2}$ Zoll horizontale Ausdehnung und $\frac{3}{16}$ Zoll Höhe. Damit auch die beiden Enden der Flamme ohne Leuchten brennen, sind in derselben Höhe zwei ähnliche Löcher auch an den beiden schmalen Seiten des Aufsatzes angebracht. (Fig. 4. *c*).

Der ganze Apparat ist mittelst Schrauben an hölzernen oder eisernen Füßen befestigt. Man erhält eine lichtlose gleichmässige Flamme, die man von beliebiger Länge herstellen kann. Durch die Erwärmung des Metalls beim Brennen wird der Spalt, aus dem die Gasmischung austritt, durch die Ausdehnung des Metalls entweder verengt oder erweitert. In Folge dessen wird die Flamme ungleich oder schlägt nach den Löchern hinab. Dies wird vermieden, wenn man in der Entfernung von 2 Zoll je zwei Schrauben (Fig. 3. und 4. *s*) anbringt, von denen die eine die Weite des Spalts vergrössert, die andere verringert.

Fig. 4. *bb* sind zwei Eisenbleche, welche an den breiten Seiten des Aufsatzes angebracht und an den Stellen des Bauches befestigt sind, wo dieser sich nach oben hin wieder zu verengern beginnt. Hierdurch werden die Löcher, welche die Luft eintreten lassen, möglichst vor ungewöhnlichen Luftströmungen geschützt, welche durch Hin- und Hergehen des Experimentators entstehen können. (*Poggend. Annal.* 1858. No. 1. S. 142—148.) *E.*

Zur Theorie der Gährungs- und Verwesungserscheinungen, wie der Fermentwirkungen überhaupt.

I. Der Dr. M. Traube jun. weist nach, dass die von Mitscherlich und Schwann zur Erklärung der Gährungserscheinungen aufgestellten Hypothesen mit den That-sachen im Widerspruch stehen. Dass ferner die v. Liebig'sche Hypothese in den zu ihrer Begründung herangezogenen That-sachen keine Stütze findet. Nach v. Liebig würde nämlich die durch gewisse Fermente bewirkte Oxydation von Alkohol, Wasserstoff etc. dadurch hervorgerufen, dass der Zustand der Verbrennung des Ferments sich auf die daneben befindlichen passiven Körper übertrüge. Hier-nach müssten alle Körper die sich an der Luft leicht oxydiren, die Verbrennung anderer neben ihnen befindlicher leicht oxydirbarer Körper veranlassen. Dies ist aber nicht der Fall, denn Pyrogallussäure und Schwefelkalium bewirken in wässriger Lösung nicht die Oxydation von neben ihnen in Lösung befindlichem Traubenzucker.

Durch Versuche mit Diastase und Stärkelösung ist nachgewiesen, dass jedes Atom des passiven Körpers mit dem Ferment direct in Berührung kommen müsse, um eine Umwandlung zu erleiden.

II. Die wahre Ursache der Gährungserscheinungen beruht in nachstehend entwickelten Principien:

1) Die Fäulniss- und Verwesungsfermente sind bestimmte chemische Verbindungen, entstanden aus der Umsetzung der Proteinstoffe mit Wasser, ein chemischer Process, den man gewöhnlich mit Fäulniss bezeichnet.

2) Die in den Organismen vorhandenen Fermente sind wahrscheinlich ebenfalls aus der Umsetzung der Proteinstoffe mit Wasser entstanden, nur haben sie als unter besondern Bedingungen gebildet, andere Eigenschaften als die ausserhalb der Organismen gebildeten Fäulnissfermente. Die Schwann'sche Hypothese, die die Fäulniss und Verwesung als durch niedere Organismen, durch Lebensvorgänge bedingt, hinstellt, muss umgekehrt werden, d. h. die in der atomistischen Zusammensetzung der Proteinstoffe beruhende Fähigkeit, das Wasser zu zersetzen und Fermente zu bilden, ist auch in den Organismen die Ursache der Gährungsvorgänge.

3) Unter den innerhalb und ausserhalb der Organismen gebildeten Fermenten giebt es

a. solche, die bloss freien Sauerstoff aufzunehmen im Stande sind, und ihn nur lose gebunden halten (Verwesungsfermente);

b. solche, die auch gebundenen Sauerstoff aufnehmen, d. h. andere Körper mit Leichtigkeit desoxydiren können. Das Ferment zieht den Sauerstoff des Wassers an sich, der passive Körper, z. B. Indigo hingegen den Wasserstoff. Das Wasser wird also durch Einwirkung zweier, sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten resp. zum Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt (Reductionsfermente);

c. solche Fermente, die auch ohne Hinzutreten einer zweiten Affinität zum Wasserstoff, das Wasser direct zu zersetzen im Stande sind, wobei sich der Wasserstoff frei entwickelt. Dies Ferment entwickelt sich im vorgeschrittenen Stadium der Fäulniss des Klebers und Käsestoffs (höchstes Fäulnissferment).

4) Alle diese Fermente haben die Fähigkeit, den aufgenommenen Sauerstoff auf andere Körper zu übertragen, d. h. Gährungen und Verwesungen zu bewirken.

5) Die Fermentwirkungen äussern sich also in folgender Weise:

a. Verwesungen passiver Körper durch Verwesungsfermente, die den freien Sauerstoff der Atmosphäre aufnehmen um ihn auf andere Körper zu übertragen.

b. Einfache Reductionen. Hier nimmt das Ferment den Sauerstoff, der passive Körper den Wasserstoff auf.

c. Gährungen, deren Resultat in der Desoxydation des einen Körpers und in der Oxydation des andern besteht. In der warmen Indigoküpe zersetzt das Ferment das Wasser. Der Farbstoff des Indigos nimmt den Wasserstoff auf (wird reducirt), das Ferment giebt den aufgenommenen Sauerstoff an die Gährungsproducte der Kleie.

d. Gährungen, deren Resultat in der Desoxydation oder vielmehr Hydrogenisation einer Atomgruppe A. eines Körpers und in der Oxydation einer zweiten Atomgruppe B. desselben Körpers besteht.

Hier zersetzt das Ferment mit Hülfe der einen Atomgruppe A. das Wasser. A. nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf und überträgt ihn auf die Atomgruppe B.

Es entsteht einerseits Kohlensäure, andererseits Ammoniak, welche zusammen verbunden bleiben. Derselbe Vorgang ist bei der geistigen Gährung des Traubenzuckers, wo ein sauerstoff- und wasserstoffreicherer Product entsteht, die aber nicht verbunden bleiben.

e. Gährungen durch das höchste Fäulnisferment, in denen sich Wasserstoff entwickelt und der passive Körper den Sauerstoff des Wassers annimmt.

Diese Gährungsweise zeigt sich bei der fauligen Gährung des milchsäuren Kalks. Die Milchsäure besteht aus Ameisensäure mit Aldehyd. Die Ameisensäure wird oxydirt zu Kohlensäure. Die Aldehyd-Atome werden frei und treten unter den Einfluss der frei werdenden Basis, zu der ihnen polymeren Buttersäure zusammen.

6) Die Verwesungsfermente oxydiren andere Körper am leichtesten, weil sie den der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff nur schwach festhalten. Die Reductionsfermente können aber ihren schon fester gebundenen Sauerstoff nur an eine Atomgruppe abgeben mit grösserer Affinität zum Sauerstoff. Das höchste Fäulnisferment endlich kann seinen sicher stark gebundenen Sauerstoff nur an solche Körper abgeben, welche energische Verwandtschaft zum Sauerstoff haben.

7) Hieraus folgt die Nothwendigkeit verschiedener Fermente für verschiedene passive Körper und es stellen sich folgende Möglichkeiten heraus:

a. Hat in einem Körper eine Atomgruppe *A.* grosse Verwandtschaft zum Wasserstoff, eine andere *B.* zum Sauerstoff, so können verschiedene Fermente die Gährung dieses Körpers bewirken und zwar in verschiedener Weise, je nach der Temperatur, neutraler oder alkalischer Reaction.

b. Umgekehrt sind die sogenannten specifischen Fermente für solche Körper nöthig, in welchen die Verwandtschaft der einen Atomgruppe *B.* zum Sauerstoff nur geringer grösser ist, als die Verwandtschaft der andern Gruppe *A.* zum Wasserstoff. In solchem Fall ist der Affinität des Ferments zum Sauerstoff ein bestimmter Affinitätsgrad vorgeschrieben; ist derselbe überschritten, so kann das Ferment von *B.* nicht mehr reducirt werden. Dann tritt

c. der Fall ein, dass der passive Körper bloss Wasserstoff aufnimmt, ohne weitere Veränderung zu erleiden.

Dies findet statt bei der Reduction vieler Farbstoffe, z. B. des Indigos durch Fermente.

d. Besitzt dagegen keine Atomgruppe eines Körpers Verwandtschaft zum Wasserstoff, dagegen grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, so kann er nur durch das höchste Fäulnisferment eine Gährung erleiden. Hierbei wird der Wasserstoff frei und der Sauerstoff tritt durch Vermittlung des Ferments an eine Atomgruppe des passiven Körpers um sie zu Kohlensäure zu oxydiren.

e. Hat keine Atomgruppe weder Verwandtschaft zum Wasserstoff noch zum Sauerstoff, die hinreicht, um den vom höchsten Fäulnisferment gebotenen Sauerstoff anzuziehen, so ist kein Reductions- oder Fäulnisferment im Stande, ihn irgend zu verändern. Hierher gehören die Kohlenwasserstoffe, Alkohol, Wasserstoff.

f. Viele dieser Körper können noch durch Verwesungsfermente oxydirt werden, die den der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff nur lose gebunden hielten. Mithin hat die Verwesung mit der fauligen Gährung grosse Aehnlichkeit. Beide bewirken Oxydationen, erstere durch den Sauerstoff der Atmosphäre, letztere durch den des Wassers.

g. Häufig kommen Gährungen im Innern einer Flüssigkeit und Verwesung an deren Oberfläche gleichzeitig vor.

Wenn man zuckerhaltige Flüssigkeiten direct der Essiggährung unterwirft, so entwickelt sich im Innern Kohlensäure und Alkohol, der an der Oberfläche durch ein Verwesungsferment zu Essigsäure oxydirt wird.

III. Aus Vorstehendem ergibt sich zwar, dass die aufgestellte Theorie nicht nur mit allen vorhandenen Thatsachen übereinstimmt, sondern dass dieselben sogar eine nothwendige Consequenz der Theorie sind.

Indess ist noch nothwendig zu beweisen, dass wirklich diese entwickelten Ursachen den Gährungs- und Verwesungserscheinungen zu Grunde liegen. Es ist zu beweisen:

1) dass die Verwesungsfermente wirklich Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, und denselben an andere Körper, welche direct keinen freien Sauerstoff aufzunehmen vermögen, abgeben;

2) dass die Reductionsfermente unter Hinzutreten einer zweiten Affinität zum Wasserstoff das Wasser zersetzen und den Sauerstoff sich aneignen, und

3) dass sie diesen aufgenommenen Sauerstoff an andere Körper oder Atomgruppen abzugeben im Stande sind;

4) dass das höchste Fäulnissferment auch wirklich das Wasser direct unter Entwicklung des Wasserstoffs zersetzen und den aufgenommenen Sauerstoff auf andere Körper übertragen kann.

Ad 1) Dass die Verwesungsfermente Sauerstoff aus der Luft aufnehmen ist bewiesen. Schwieriger ist der Beweis, dass sie die Verwesung anderer Körper nur dadurch bewirken, dass sie von diesen direct reducirt werden.

Dieser Beweis kann nur indirect geführt werden und stellt sich als allgemein gültiges Gesetz Folgendes heraus:

Wenn ein Körper *A.*, der direct aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, neben einem Körper *B.* befindlich ist, der dies nicht im Stande ist, der aber dem Körper *A.* den aufgenommenen Sauerstoff entziehen kann, in allen Fällen die Verwesung einer unbegrenzten Menge von *B.* durch eine kleine Quantität von *A.* bewirkt wird.

Traubenzucker in alkalischer Lösung nimmt keinen Sauerstoff aus der Luft auf; fügt man aber wenig Indigoschwefelsäure hinzu, so wird diese sogleich reducirt, färbt sich an der Oberfläche wieder blau, giebt den aufgenommenen Sauerstoff an den Zucker und so fort bis der ganze Zuckergehalt zersetzt ist.

Ad 2) Dass faulende pflanzliche und thierische Theile auf andere Körper reducirend wirken, ist bekannt.

Bei der Fäulniss aller Protein- und Leimstoffe entstehen Fermente mit stark reducirender Kraft. Die Hefenzellen z. B. enthalten ein die weingeistige Gährung verursachendes Ferment, welches grosse reducirende Kraft besitzt.

Frisch gewaschene Hefe, mit verdünntem, kohlen-saurem Ammoniak und Indigoschwefelsäure versetzt, bewirkt die Reduction der letztern.

Ad 3) Zum Beweise, dass die Fermente den durch Reduction anderer Körper aufgenommenen Sauerstoff an dritte Körper abgeben können, wurde zu einer Mischung von Hefe, kohlen-saurem Ammoniak und so viel Indigoschwefelsäure, als die Hefe für sich allein nicht reduciren konnte, etwas Rohrzuckerlösung gesetzt. Es erfolgte vollständige Reduction der Indigoschwefelsäure, während eine gleiche Mischung ohne Zuckerzusatz sich fast gar nicht veränderte. Aber nicht bloss Fermente, sondern auch

andere Körper von genau bekannter Zusammensetzung besitzen die Fähigkeit, andern Körpern Sauerstoff zu entziehen um ihn an dritte Körper abzugeben. Traubenzucker kann eine Kupferoxydlösung bei Gegenwart von viel Salmiak nicht reduciren. Setzt man aber dieser Mischung reducirte Indigoschwefelsäurelösung zu, so wird diese sogleich wieder blau und übergiebt den aufgenommenen Sauerstoff an den Zucker. Durch Vermittlung der Indigoschwefelsäure wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, der Traubenzucker aber oxydirt, während die Indigoschwefelsäure unverändert bleibt.

Ad 4) Dass das bei der Fäulniss des Klebers sich entwickelnde Ferment das Wasser zersetzt und Wasserstoff entwickelt, ist von Saussure beobachtet.

Da wir nun bei den durch diese Fermente hervorgerufenen Gährungen neben Wasserstoff auch Kohlensäure auftreten sehen, so ist anzunehmen, dass auch hier der Sauerstoff, den das Ferment dem Wasser entzogen, auf eine Atomgruppe des gährenden Körpers übergegangen sei, welche sich zu Kohlensäure oxydirt.

IV. Es ist nun noch die Frage zu erörtern, wie sich die Verwesungs- und Gährungserscheinungen auf die bis jetzt bekannten Affinitätsgesetze zurückführen lassen, welcher sie zu widersprechen scheinen.

Bei den Verwesungen nimmt der Vermittler *A.* Sauerstoff aus der Luft auf und wird von dem Körper *B.*, welcher dies direct nicht kann, reducirt.

Weshalb der Körper *B.*, der mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff hat wie *A.*, nicht im Stande ist den Sauerstoff aus der Luft direct aufzunehmen, erklärt sich, wenn zwei Widerstände angenommen werden, die sich der Aeussierung der Affinitäten entgegenstellen. Den einen, in dem elastisch flüssigen Zustande des freien Sauerstoffs begründeten, nennt Verf. den Elasticitäts-Widerstand, den andern, in der Lagerung der Atome des passiven Körpers gegebenen, den moleculären Widerstand.

Bei den Gährungserscheinungen und bei dem obigen Experiment mit Indigoschwefelsäure, Traubenzucker und Kupferoxyd, tritt eine ähnliche Frage wie bei den Verwesungsprocessen auf. Weshalb bedarf ein Körper *B.* um einem Körper *A.* Sauerstoff zu entziehen, erst eines Vermittlers *C.*? Auch hier sind es zwei Widerstände die der Aeussierung der Affinität entgegenreten. Welcher

Art der andere Widerstand sei, lässt sich bei dem jetzigen Standpunct der Wissenschaft nicht sagen. (*Poggend. Annal.* 1858. S. 331—344.) E.

Ueber die Phosphorescenz des baldriansauren und schwefelsauren Chinins.

Als vor kurzer Zeit X. Landerer in der Dunkelheit baldriansaures Chinin in schönen Krystallen zerrieb, wurde derselbe mit einem Male durch ein prächtiges, bläuliches Leuchten während des Zerreibens überrascht. Um sich noch einmal von der Wahrheit dieser Erscheinung zu überzeugen, stellte Landerer diesen schönen Versuch mit der ganzen Menge die ihm zu Gebote stand (2 Unzen) bei völliger Dunkelheit an. Ein prächtiges, bläulichweisses, phosphorisches Leuchten, eine blitzähnliche Erscheinung, wodurch der dunkle Platz ganz erhellt wurde, zeigte sich beim Zerdrücken der grösseren Krystalle und dauerte, bis die ganze Masse in feines Pulver zerrieben war.

Was die schon bekannte Phosphorescenz des schwefelsauren Chinins betrifft, so ist dieselbe sehr schön zu beobachten, wenn man z. B. 3 bis 4 Unzen Chininsulphat auf einen silbernen Teller in dünner Lage über einer gewöhnlichen Weingeistlampe erwärmt, und noch zweckmässiger ist es, wenn dieses Erwärmen in einem kleinen verschliessbaren Kasten bewirkt werden kann. Während des Erwärmens bemerkt man nicht die geringste Phosphorescenz, aber während des allmäligen Abkühlens zeigt sich dieselbe so schön und so stark, dass man bei dieser Lichtentwicklung sogar zu lesen im Stande ist. (*Buchner's neues Repert.* Bd. 7. Heft 6.) B.

Ueber die Löslichkeit mehrerer Alkaloide in Chloroform und in fetten Oelen.

A. Löslichkeit in Chloroform.

Nach M. Pettenkofer werden bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Theilen Chloroform von nachstehenden Alkaloiden aufgelöst:

Morphin.....	0,57	Theile,
Narcotin.....	37,17	"
Cinchonin.....	4,31	"
Chinin.....	57,47	"

Strychnin.....	20,16	Theile,
Brucin.....	56,79	"
Atropin.....	51,49	"
Veratrin.....	58,49	"

B. Löslichkeit in Olivenöl.

Zu den Lösungen in fettem Oele diene sehr reines filtrirtes Provenceröl.

Eine Unze Olivenöl löst:

0,0	Gran	Morphin,
1,2	"	Narcotin,
4,8	"	Cinchonin,
19,7	"	Chinin,
4,8	"	Strychnin,
8,6	"	Brucin,
12,6	"	Atropin,
8,6	"	Veratrin.

(Buchner's neues Repert. Bd. 7. H. 6.)

B.

Belladonnin.

Fr. Hübschmann belegt mit dieser wohl passendsten Benennung ein zweites Alkaloid der *Atropa Belladonna*, dessen Darstellung ihn beschäftigte und welches in dieser Pflanze neben dem Atropin auftritt.

Die Bereitung ist folgende. Das nach den bekannten Methoden dargestellte rohe Atropin wird mittelst einer Säure in Wasser gelöst und zur Abscheidung eines schmutzig-blau schillernden Stoffes mit kohlen-saurem Kali oder Natron neutralisirt. Diese neutrale Flüssigkeit wird filtrirt und ferner so lange eine der obigen Alkalilösungen zugesetzt als sich, je nach Temperatur und Concentration des Fluidums, eine zusammensickernde, harzige oder zusammenfließende, öltartige Substanz abscheidet. Die später erfolgende Ausfüllung eines pulverförmigen Niederschlags wird vermieden. Diese Substanz wird auf einem Leintuche gesammelt, mit Wasser abgespült, aufs Neue in saurem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle so gut als möglich entfärbt, filtrirt und für den Fall, dass etwas Atropin in dieselbe mit übergegangen wäre, mit derselben Vorsicht wie vorhin durch kohlen-saures Natron ausgeschieden, gesammelt, in absolutem Aether gelöst, letzterer verdunstet und der Rückstand aufbewahrt.

Das auf diese Weise von Hübschmann dargestellte Belladonnin bildet in dünner Schicht eine farblose, in dickerer eine gelbliche, gummiähnliche Masse, von wenig bitterem aber brennend scharfem Geschmacke, dem einige

Beschwerde im Schlucken nachfolgt. Fähigkeit zum Krystallisiren geht ihm ab. Auf Platinblech erhitzt, wird es flüssig und erhebt sich hierauf unter Zersetzung in dicken, weissen, den Geruch nach Hippursäure verbreitenden Nebeln, vollständig. Bildung von Kohle wurde nicht beobachtet. Es ist leicht auflöslich in reinem und officinellem Aether, in absolutem und wässerigem Alkohol. Wenig lösbar in Wasser.

Das Belladonnin ist stark alkalisch. Es bläut geröthetes Lackmuspapier, löst sich leicht in verdünnten Säuren und sättigt sie vollständig, doch steht dessen alkalische Macht derjenigen seines Paarlings Atropin nach. Es trocknet schwer aus. Eine haltbare Verbindung mit Wasser scheint das Belladonnin nicht einzugehen. Die Lösung des schwefelsauren Belladonnins lässt zwar bei Zusatz von Ammoniak dasselbe im Hydratzustande als weisses Pulver fallen, allein schon nach einigen Schwenkungen oder kurzer Ruhe legt es sich harzförmig in den Wandungen des Gefässes an. Durch diese Eigenthümlichkeit nähert es sich dem Hyosciamin.

Nach Hübschmann ist das Belladonnin jenes die Krystallisation des Atropins erschwerende gelbe Harz, dessen die Handbücher in ihren Capiteln über Atropin erwähnen. (*Schweiz. Zeitschr. f. Pharm.* 1848. Nr. 8.) B.

Bestimmung des Morphins im Opium.

Der Gehalt verschiedener Opiumsorten des Handels an Morphin schwankt zwischen 0 und 14% und ist im inländischen Opium noch grösser. Es ist deshalb von Interesse, den Gehalt an diesem wirksamen Alkaloide bestimmen zu können. Alle bisher angegebenen analytischen Methoden sind aber für die Praxis zu umständlich und liefern ungenügende Resultate. Fordos beschreibt im Folgenden eine Methode der Bestimmung des Morphins, welche leichter auszuführen ist, und ein genaueres Resultat liefert.

15 Grm. in dünnen Scheiben zerschnittenes Opium weicht man unter öfterem Umschütteln in 60 Grm. Wasser ein, und reibt nach 24 Stunden das Ganze in einem Mörser möglichst fein. Darauf filtrirt man durch ein kleines Filter ab, wäscht, wenn die Flüssigkeit abgelau- fen ist, mit 15 Grm. Wasser nach, mit welchem zuvor der Mörser und die Digerirflasche ausgespült wurden.

Dieses Waschen wiederholt man ein zweites und drittes Mal, immer mit 10 Grm. Wasser. Das Opium ist alsdann genügend ausgezogen.

Mit einem Drittel der erhaltenen Flüssigkeit bestimmt man die Menge Ammoniak, welche zur Fällung des Morphins nothwendig ist, indem man das Ammoniak tropfenweise aus einer graduirten Bürette zugiesst und in dem Augenblicke aufhört, in welchem die Flüssigkeit schwachen, ammoniakalischen Geruch zeigt. Die verbrauchte Menge Ammoniak wird notirt.

Die Bestimmung des Morphins in den zwei anderen Drittheilen der Flüssigkeit, welche 10 Grm. Opium repräsentirt, geschieht auf folgende Weise. Man versetzt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum 85procentigen Alkohol und doppelt so viel Ammoniak, als der erste Versuch erforderte. Es ist nöthig, einen geringen Ueberschuss an Ammoniak zuzusetzen, um eine vollständige Ausscheidung des Morphins zu erzielen. Man schüttelt die Flüssigkeit um und überlässt sie sich selbst in einem gut verschlossenen Kolben. Bald setzen sich daraus Krystalle ab; die einen, in Form feiner, wenig gefärbter Nadeln, sind Narcotin, die anderen, in Form von grösseren und mehr gefärbten Prismen, sind Morphin. Nach 1 oder 3 Tagen schüttelt man die Flasche aufs Neue und überlässt sie während einiger Stunden wieder der Ruhe, um das Morphin vollkommen absetzen zu lassen. Darauf sammelt man die Krystalle auf einem kleinen Filter und wäscht sie mit 15 — 20 C. C. sehr schwachem Alkohol ab, der auf 40° erwärmt worden ist; es wird dadurch die Mutterlauge und die färbende Substanz entfernt. Auf dem Filter bleiben die wenig gefärbten Krystalle des Morphins und die farblosen Narcotinkrystalle zurück. Nun lässt man das Filter auf dem Trichter selbst trocknen, und übergiesst dasselbe dann mit 10 C. C. reinem Aether und auf zwei Mal 10 — 15 C. C. Chloroform. Die Narcotinkrystalle lösen sich augenblicklich in Chloroform auf, während das Morphin zurückbleibt. Nachdem man durch Abwaschen mit 15 C. C. Aether die letzte Spur von Chloroform und von Narcotin entfernt hat, lässt man das Filter trocknen und wägt die Morphinkrystalle, welche sich sehr gut lostrennen lassen.

Durch diese Behandlung des Opiums mit Wasser löst sich sehr leicht alles Morphin, welches als Salz vorhanden ist; dagegen löst sich nur wenig vom Narcotin und von den färbenden Substanzen des Opiums. Durch

Zusatz von Ammoniak zur wässerigen Lösung würde man einen unreinen Niederschlag von Morphin, Narcotin und färbenden Substanzen erhalten, während durch Zusatz von Alkohol die Fällung der Alkaloide verlangsamt und ihnen Zeit gegeben wird, sich in krystallinischer Form auszuscheiden; andererseits erhält der Alkohol die färbenden und harzigen Bestandtheile in Auflösung, so dass man wenig gefärbte Krystalle erhält. Endlich ist das Waschen des Morphins mit Chloroform eine sehr einfache Operation und entfernt alles Narcotin vollständig. (*Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 71. H. 6. — *Compt. rend.* 1857. T. XLIV. No. 24. p. 1256.) H. B.

Ueber das Cyclamin.

Die Wurzel des *Cyclamen europaeum* hat bekanntlich eine plattgedrückte, kuchenförmige Gestalt, ist äusserlich braun gefärbt, im Innern weiss, und ist mit schwärzlichen Würzelchen versehen. Die Pflanze wird in Frankreich wegen ihrer schönen purpurfarbenen Blüten cultivirt. Ihre Knollen enthalten einen gährungsfähigen Zucker, Stärke, Gummi und scharfe, giftig wirkende Stoffe. Der Saft derselben ist sauer, und besitzt einen ausserordentlich scharfen und stark zusammenziehenden Geschmack. S. de Luca hat wegen dieser Eigenschaften die Knollen untersucht und giebt in diesem ersten Theile seiner Arbeit die Beschreibung eines daraus ausgezogenen giftigen Stoffes, den er Cyclamin*) nennt.

Es wurden 4 Kilogr. Knollen des *Cyclamen europaeum* verwendet, die nach der Abwaschung mit destillirtem Wasser und Zerschneiden mit 4 Litre rectificirtem Alkohol ausgezogen wurden. Das Ganze wurde während 45 Tagen an einem nicht vom Lichte getroffenen Orte aufbewahrt; nach dieser Zeit wurde der Alkohol decantirt. Dieselben Knollen wurden alsdann zerrieben und in derselben Flasche mit 3 Litre Alkohol behandelt und nach Verlauf von einem Monat derselbe abgepresst. Der Rückstand besass noch schwach scharfen Geschmack; er wurde zerrieben und mit 2 Litre Alkohol in eine Flasche gebracht. Nach 20 Tagen wurde der Alkohol abgepresst. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtrirt

*) Derselbe ist bereits vor langer Zeit von Saladin entdeckt und unter dem Namen Arthanitin beschrieben worden. (*Ann. de chim. med.* T. VI. pag. 417.)

und darauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Der erhaltene Rückstand war gelatinös; er wurde zur Trockne bei Abhaltung des Lichts im Wasserbade abgedampft und mit kaltem, rectificirtem Alkohol erschöpft.

Die alkoholischen Flüssigkeiten von dieser letzten Behandlung wurden vereinigt und filtrirt und zum freiwilligen Verdampfen während 40 Tagen im Kellerraume aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden der Schale eine weissliche, amorphe Masse, in Form kleiner Klümpchen, abgeschieden. Diese Substanz wurde mehrmals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in kochendem Alkohol gelöst. Die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten das Cyclamin immer in derselben Form von amorphen Anhäufungen ab. Nach dem Trocknen in der Leere über Schwefelsäure und unter Abhaltung des Lichtes zeigt es folgende Eigenschaften.

Es ist amorph, weiss, geruchlos, undurchsichtig, zerreiblich, leicht, es reagirt neutral. An feuchter Luft vergrössert es sein Volumen, indem es eine grosse Menge Wasser absorbiert. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, nimmt es eine gewisse Durchsichtigkeit an, und erhält das Ansehen einer sehr klebrigen Gallerte. Durch freiwilliges Verdampfen der kalt bereiteten alkoholischen Lösung oder durch Erkalten der heiss bereiteten Lösung setzt es sich in Form kleiner, amorpher, weisser Klümpchen ab, welche sich im directen Lichte bräunen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung schäumt wie Seifenwasser und gerinnt wie Albuminlösung bei 60 — 75°. Beim Erkalten und nach 2 — 3 tägigem, ruhigem Stehen löst sich der coagulirte Theil wieder in der Mutterlauge und kann durch Wärme aufs Neue zum Gerinnen gebracht werden. Das Cyclamin enthält keinen Stickstoff und löst sich schon bei wenig erhöhter Temperatur in grosser Menge in Alkohol; es ist frei von Phosphor und von Schwefel, und verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand. Seine wässrige Lösung färbt sich nicht mit Jod, selbst nicht nach der Coagulation, reducirt nicht weinsaures Kupferoxyd-Kali, und kann durch Bierhefe nicht in Gährung gebracht werden.

Die wässrige Lösung des Cyclamin absorbiert leicht Bromdampf und gerinnt, ohne sich zu färben, wenn nicht überschüssiges Brom vorhanden ist; ähnlich wirkt das Chlor.

Durch Synaptase erleidet es bei 30 — 35° eine Spaltung: es entsteht Glucose, welche das Kupfersalz reducirt

und unter Kohlensäure- und Alkoholbildung gährt. Von Essigsäure wird es in der Kälte gelöst; die Lösung gerinnt nicht in der Wärme. Kalte Chlorwasserstoffsäure löst es ebenfalls, coagulirt es aber bei 80° unter Bildung von Glucose. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Cyclamin anfänglich gelb, dann bleibend violettroth. Diese Färbung verschwindet durch Zusatz von überschüssigem Wasser, während gleichzeitig ein weisser Niederschlag entsteht. Quecksilberchlorid ist in der Kälte ohne Wirkung auf die wässerige Lösung des Cyclamin, während dieselbe von Gallussäure coagulirt wird. Von Salpetersäure wird es selbst in der Kälte angegriffen; es entstehen saure Producte, welche sich mit Alkalien verbinden; bei verschiedener Concentration der Säure entstehen aber verschiedene Producte und in der Wärme tritt eine sehr energische Wirkung ein. Mit schmelzendem Kali entwickelt das Cyclamin Wasserstoff, während sich eine in Wasser wenig lösliche Säure bildet. Der Geschmack des Cyclamins wird nach einigen Augenblicken ganz besonders scharf, es greift den Schlund an. Es ist in der Wärme ohne Zersetzung löslich in Glycerin, absolutem Alkohol, Holzgeist und in den Alkalien. Von den verschiedenen Alkoholen wird es in geringer Menge auch in der Kälte gelöst. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpenthinöl und ätherische Oele lösen es nicht auf. Die Analyse des Cyclamin gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	54,55	54,54
Wasserstoff	9,11	9,12.

Die Wirkung des Saftes aus den Knollen des Cyclamen oder die Wirkung des Cyclamins selbst ist eine sehr bemerkenswerthe. Als Saft in den Magen eines Kaninchens gebracht würde, bewirkte dieser selbst bei Dosen von 10 bis 20 Grm. nicht den Tod des Thieres. Schweine fressen ja bekanntlich die Wurzelknollen; dagegen wirkt der Saft auf kleine Fische giftig, schon 1 C. C. des Saftes auf 2 bis 3 Litre Wasser.

Weitere Versuche stellte Bernard an; er verwendete dazu den Saft zweier Knollen, der seit 3 Tagen ausgepresst worden war, und injicirte denselben in die Lunge und in das Zellgewebe, um zu sehen, ob der wirksame Stoff des Saftes in diesen Organen Aehnlichkeit mit dem Curari zeigt. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende: 1) Beim Injiciren von 2 Grm. in den Kopf eines grossen Grünfinken starb dieser sehr rasch.

2) Beim Einspritzen von 4 Grm. in die Tracheen eines Kaninchens starb dieses in 10 Minuten unter Convulsionen. 3) 1 Grm. Flüssigkeit, unter die Haut eines Grünfinken gebracht, bewirkte dessen Tod nach 20 Minuten unter Convulsionen. 4) Ein Frosch, welchem 2 Grm. der Lösung unter die Haut gebracht wurden, starb nach einer halben Stunde. Das Herz schlug nicht mehr, die Nerven und Muskeln waren sehr wenig reizbar, die Gedärme waren beträchtlich aufgebläht und ausgespannt durch Gase.

Diese Versuche zeigen, dass der wirksame Stoff, welcher in den Knollen des Cyclamen enthalten ist, beinahe wie das Curari auf den thierischen Organismus wirkt, nur etwas weniger energisch als letzteres. Die wässrige Lösung des Cyclamins wirkt auf ähnliche Weise.

Die giftige Wirkung des Cyclamins oder des Saftes von Cyclamen wird fast, wie beim Gifte des Curare, aufgehoben durch Brom. Es sind im Laboratorio Bernard's auch hierüber Versuche angestellt worden, welche Folgendes ergaben: 1) Man hat unter die Haut eines Frosches 1 C. C. der wässrigen Lösung des Cyclamins gebracht, wodurch dieser nach 5 Minuten starb. 2) Ein zweiter Frosch, der ebenso behandelt wurde, nur dass man bei ihm eine mit Bromdampf gesättigte, wässrige Cyclaminlösung anwandte, starb nach $3\frac{1}{2}$ Stunden. 3) Unter die Haut eines anderen Frosches brachte man 2 C. C. Cyclamensaft, worauf dieser nach 20 Minuten starb. 4) Dieselbe Menge eines mit Bromdampf gesättigten Saftes bewirkte erst nach 4 Stunden den Tod.

Das Cyclamin schliesst sich, durch seine Eigenschaft zu coaguliren, dem Albumin an; durch die Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung zu zersetzen, nähert es sich dem Mannit, und wegen des Schäumens beim Bewegen seiner wässrigen Lösung scheint es dem Saponin ähnlich zu sein. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser nach der Coagulation kann es verglichen werden mit einigen organischen Kalksalzen, wegen seiner Wirkung auf den thierischen Organismus verhält es sich wie das Curare, und endlich zeigt es durch seine Spaltungsfähigkeit Eigenschaften des Salicins und Populins.

Die wässrige Lösung des Cyclamins zeigte im Biotischen Apparat ein schwaches Rotationsvermögen nach links. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71. Heft. 6. — Compt. rend. 1857. T. XLIV. No. 14. p. 723.*) H. B.

