

geglühtes phosphorsaures Cobaltoxyd, 12 Th. geschmolzenes phosphorsaures Natron, 2 Th. geschmolzenen Borax und 4 Th. calcinirten Alaun; wenn man will, kann man noch 3 Th. calcinirtes kohlensaures Natron zusetzen. Man zerreibt alles wohl auf einem Reibstein, und macht die Mischung in einem Tiegel rothglühend. Durch diese Behandlung erhält man ein äußerst schönes Blau.

Wenn man anstatt des Cobaltoxydes das des Kupfers sich bedient, so glaube ich, daß man alsdann schöne grüne Farben erhalten wurde.

Ueber das Lackharz (Gummi Laccae) und eine neue Sorte Schellack;

von

Nees von Esenbeck und Clamor Marquart.

§. 1.

Seit einiger Zeit findet sich im Handel eine neue Sorte Schellack, die sich in ihrem äußern Ansehen kaum vom gewöhnlichen Schellack unterscheidet und dem Kenner nur durch den Mangel des Glanzes auf dem Bruch auffällt. Es ist aber dieses Schellack dadurch sehr ausgezeichnet, daß es sich nur zu einem geringen Theil in Weingeist löst, wodurch es zum Gebrauch als Politur oder Firniß wahrscheinlich untauglich ist. Ob es für den Siegellack-Fabrikanten brauchbar ist oder nicht, wollen wir nicht entscheiden; doch geht aus einem angestellten Versuch hervor, daß sich dieses Harz nicht so leicht mit 'Terpenthin' vereinigen läßt, als ächtes Schellack. Auf jeden Fall schien uns die Sache einer nähern Prüfung werth; auch dürfen wir hoffen durch unsere Untersuchung einiges zur chemischen Kenntniß des Lacks überhaupt beige-

tragen zu haben, ob uns gleich die Arbeit des Herrn Unverdorben (Poggendorffs Annalen Bd. 14.) in dieser Hinsicht nicht unbekannt geblieben, um so mehr, da wir ein anderes Verfahren bei der Analyse wählten und auch eine andere Darstellung unserer Arbeit versuchten.

§. 1.

Wir begannen die Analyse mit dem falschen Schellack *) und ließen zum Vergleich die des Körnerlacks und die des ächten Schellacks folgen. Wir behandelten zuerst den Lack mit heißem Wasser und überzeugten uns, daß er keine darin löslichen Stoffe mehr enthielt. Er wurde hierauf mit Weingeist von 88 Proc. so lange gekocht, als dieser etwas aufnahm. Dadurch zerlegten wir den Lack in drei Hauptbestandtheile. Die erkaltete Flüssigkeit setzte einen fast weißen, gallertartigen Stoff ab, den wir in dem Folgenden als *Wachs* beschreiben werden. Die Lösung enthielt nach dessen Absonderung eine zusammengesetzte Harzmasse, welche nach dem Abziehen des Weingeistes als eine dunkelorangengelbe Substanz zurückblieb. Diese Harzmasse wurde mit Wasser abgewaschen und getrocknet; sie blieb in einer Temperatur von 15° R. etwas zähe und elastisch, und besaß den Schellackgeruch in hohem Maße. Dieselbe durch freiwilliges Verdunsten erhaltene und nicht abgewaschene Substanz war dagegen

*) Den hier analysirten falschen Schellack verdanke ich der Güte des Herrn Commerz. Rath Jobst, der für die Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Stuttgart ein ausgezeichnetes, wirklich großartiges Cabinet von Arzneiwaaren aller Art eröffnet hatte. Hr. Jobst hat sich dadurch um die Pharmacognosie große Verdienste erworben. Indem ich dies hier dankbar anerkenne, freue ich mich zugleich in der Erinnerung mancher lehrreichen Stunden, die mir dort mit meinen Freunden Geiger, Buchner, Martius u. a. zu weilen vergönnt war.

ganz trocken und spröde, gelblichweiß. Durch Schmelzen bei 40° R. wurde auch das, auf die zuerst erwähnte Weise erhaltene Harz fest und spröde. Durch Behandlung mit Schwefel-Aether wurde dieses Harz in ein in Aether lösliches und ein anderes darin nicht lösliches Harz geschieden. Wir nennen das erste *Alphaharz*, das zweite *Betaharz* des Schellacks, und beschreiben diese in besondern Paragraphen. Der in Weingeist unlösliche Antheil des Lacks ist der sogenannte *Lackstoff* John's, den wir als den Repräsentanten einer besondern Abtheilung der Harze kennen lernen werden.

§. 3.

Von dem Wachs.

Das auf oben angegebene Weise erhaltene Wachs stellte eine sehr leichte, schmutzig braune, schuppige Masse dar, die durch nochmaliges Lösen in Weingeist weiß wurde und sehr schwierig austrocknete. Zwischen den Fingern liefs das trockene Wachs sich leicht zerreiben, ohne weich zu werden; bei 48° R. schmolz es und wurde in einer höhern Temperatur verkohlt unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs, der einem verlöschenden Talglichte ganz ähnlich war. Auf Papier erwärmt hinterliefs es einen starken Fettfleck und brannte am Lichte mit heller Flamme. In gewöhnlicher Temperatur (von 10 — 15° R.) nahm Schwefeläther, Terpenthinöl, gereinigtes Steinöl und Mandelöl nur wenig von dem Wachs auf. In Verbindung mit dem Alphaharz wird das Wachs vom Aether leicht aufgenommen. Durch Erwärmen löste es sich in Mandelöl und bildete nach dem Erkalten eine deutliche salbenartige Masse; auch Terpenthin- und Steinöl nahmen durch Sieden mit dem Wachs mehr desselben auf, liefsen aber beim Erkalten den grössten Theil des Gelösten wieder fallen. Durch Kochen des Wachses mit Aetzkalklauge entstand eine seifenartige Verbindung, die in Aetzkalklauge unlöslich war. In

warmem Wasser zerging diese Seife zu einer trüben schäumenden Flüssigkeit, die durch Zusatz von Weingeist gefällt wurde. Die weingeistige Flüssigkeit zeigte auf Säurezusatz keine Veränderung. Die durch Weingeist gefällte Wachseife war in kochendem Wasser zum Theil löslich und die Lösung trübte sich durch Zusatz von Säuren.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, war unser Wachs nach 3 Stunden noch weiß und die Schwefelsäure ungefärbt; nach 18 Stunden war das Wachs ebenfalls noch weiß und die Säure blaßröthlich. Zum Vergleiche wurde das Verhalten anderer Wachsorten gegen Schwefelsäure auf dieselbe Art geprüft und folgendermaßen gefunden: Das brasilianische Wachs der *Corypha cerifera* Murt. blieb ebenfalls weiß und auch die Schwefelsäure. Weißes Bienenwachs und das japanische Wachs aus *Rhus succedanea* L. verhielten sich einander gleich; sie waren mit Schwefelsäure übergossen nach 3 Stunden braunröthlich auf der Oberfläche, aber selbst nach 18 Stunden zeigte sich die Säure noch ungefärbt. Das Wachs der Kürbisfrucht der *Bennincasa cerifera* Jacq. färbte dagegen die Schwefelsäure braunröthlich.

§. 4.

Vom Lackstoff.

Der vom siedenden Alkohol nicht gelöste Stoff war heller gelb, undurchsichtig, weich, wie erweichter thierischer Leim, und hatte die ursprüngliche Form der Schellackstückchen beibehalten. Durch allmähliges Austrocknen ging die Farbe in die dunkelgelbe des Schellacks über; die Stückchen waren auch nach dem Trocknen noch immer etwas biegsam, und durch Erwärmen bis zu 50° R. nahm diese Zähigkeit bedeutend zu. Mit Schwefeläther wiederholt digerirt verlor er noch ohngefähr 6 Proc., die sich als ein Gemisch von Wachs

und Harz zu erkennen gaben. Der so gereinigte Lackstoff wurde bei 60° R. getrocknet, er war ohne Geruch und Geschmack, erweichte nicht zwischen den Zähnen, hatte noch dasselbe Aeußere, war aber nach dem Erkalten spröder geworden. Im Platintiegel erhitzt blähte er sich auf, begann nur unvollkommen zu schmelzen und verkohlte bald unter sehr starkem Siegelackgeruch. *) Am Lichte brannte er mit lebhafter Flamme.

Mit *Wasser* gekocht erweichte er, ohne zu schmelzen; das *Wasser* nahm nichts auf. *Schwefeläther* nahm kalt und erwärmt nichts mehr auf; eben so verhielten sich *absoluter* und *90procentiger Weingeist*, *rectificirtes Terpenhinöl*, *Mandelöl*, *Steinöl* und *Aetzammoniak* in gewöhnlicher Temperatur und beim Sieden. Auch in *Weingeist* mit *Aetzammoniak* vermischt erweichte der Lackstoff nur, ohne sich zu lösen. Durch längeres Trügeriren mit *Weingeist*, dem etwas *kohlensaures Kali* zugesetzt war, entstand eine trübe, braune Auflösung. *Concentrirte Schwefelsäure* löste den Lackstoff zu einer dicken, braunen, trüben Flüssigkeit; *concentrirte Salpetersäure* löste ihn schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen unter bedeutender Entwicklung von Stickstoffoxyd vollkommen auf. Hierbei bildete sich Oxalsäure und ein weißer obenaufschwimmender Ring von talgartigem Ansehen, der in Aether und Aetzammoniak unlöslich war. *Aetzkalklauge* löste den Lackstoff beim Erwärmen mit brauner Farbe vollkommen auf. Durch Salmiaklösung wurde die alkalische Auflösung nicht gefällt, wie Berzelius vom Copal angibt. Durch Sättigung mit Salpetersäure entstand in der alkalischen Lackstofflösung eine, durch den feinzzertheilten Niederschlag, schmutzig weißliche Flüssigkeit; der abfiltrirte Niederschlag

*) Dieser Geruch ist von dem, was wir Schellackgeruch nennen, sehr verschieden.

löste sich leicht in Weingeist. Chlorwasser bleichte den Niederschlag durch längere Einwirkung. Nach der Angabe von Unverdorben (Poggendorffs Annalen a. a. O.) versuchten wir den Lackstoff in gesäuertem Alkohol zu lösen, und nahmen zu dem Zwecke Alkohol von 85 Procent, dem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt waren. Die Lösung ging allmählig bei geringer Temperaturerhöhung vor sich, doch konnten wir nie eine vollständige Auflösung erhalten. Die Untersuchung des weißlichen flockigen Rückstandes, der etwa 5 Proc. betrug, ließ denselben als Wachs erkennen. Ein Zusatz von Salz- oder Salpetersäure bewirkte dasselbe und im höheren Grade die letztere. Nach dem Verdunsten des Weingeistes und Abwaschen mit Wasser erhielten wir einen häutigen eigenthümlich zerrissenen Rückstand, der mehr durchsichtig war als John'scher Lackstoff, in seinem chemischen Verhalten aber völlig mit demselben übereinstimmte und folglich außer dem Verluste an Wachs sich nicht verändert hatte.

§. 5.

Durch Lösen in Aetzkali und nachheriges Fällen mit Salzsäure hatte sich der Lackstoff in ein gelbes Harz von folgenden Eigenschaften verwandelt: Es war in der gewöhnlichen Temperatur noch etwas klebrig, einem Weichharze ähnlich, löste sich in Aether und Weingeist von 85 Proc., und verhielt sich gegen Reagentien wie das zweite Alphaharz, von dem unten die Rede seyn wird.

§. 6.

Vom Betaharze.

Das in Aether unlösliche Harz (§. 2.) stellte nach dem Verdunsten des Aethers eine bläsigelblichbraune Substanz, in kleinen sehr porösen Stückchen ohne Glanz dar; es hatte weder Geschmack noch Geruch und war leichter als Wasser

und Weingeist von 90 Proc. Bei 60° R. wurde es weich, bei 80° R. schmolz es zusammen, ohne flüssig zu werden, und bei einer etwas höheren Temperatur wurde es zersetzt unter Entwicklung eines schwachen Siegelackgeruchs. Es brannte am Lichte mit Flamme, aber weniger lebhaft als der Lackstoff. Das vorsichtig zusammengeschmolzene Harz hatte eine dunkler braune Farbe, Durchsichtigkeit und Glanz angenommen. In erwärmtem Aether und Weingeist von 60 Proc., so wie in Terpenthin-, Stein- und Mandelöl war es völlig unlöslich. In Weingeist von 90 Proc. löste sich das Betaharz leicht mit Hinterlassung einer geringen Menge einer Substanz, die wir als ein Gemisch von Lackstoff und etwas Wachs erkannten. Das so gereinigte Betaharz stellte jetzt in dünnen Lagen eine vollkommen durchsichtige gelbe Substanz dar, die in dicken Massen mehr braun war, und die eben erwähnten Löslichkeitsverhältnisse behalten hatte.

In kochender *Aetzkalklauge* löste es sich leicht und gab mit Wasser verdünnt eine klare Lösung, von hellbrauner Farbe, die mit Salzsäure gesättigt einen schmutzig weißen Niederschlag absetzte. *Aetzammoniak* löste weder kalt noch warm etwas davon auf, und färbte das Harz, welches darin aufquoll, dunkler; die Flüssigkeit schäumte stark beim Schütteln. *Concentrirte Schwefelsäure* färbte sich mit dem Betaharz im Anfange gelb und löste es allmählig zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf. — Die weingeistige Lösung reagirte sauer, doch minder als die des Alphaharzes. Mit *weingeistiger Bleizuckerlösung* entstand darin eine schmutzig weiße Trübung, die gleich zu einem harzähnlichen schmutzig-braunen Niederschlage zusammenklebte; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit war wenig gefärbt und wurde durch Wasser weiß gefällt. Wir überzeugten uns, daß dieser durch Wasser entstandene Niederschlag dieselbe Bleiverbindung, wie die zuerst gefällte war, die sich durch freie Essigsäure in Auflösung

erhielt. *Bssigsuares Kupferoxyd* in Weingeist gelöst bewirkte einen reichlichen, flockigen, blaßgrünen Niederschlag, und *Eisenchlorid* eine dicke schmutzig-gelbe Gallerte. Mit *Aetzsublimat* entstand ein sehr merkwürdiger, schmutzig-weißer Niederschlag, einem in der Flüssigkeit *hängenden Spinnewebe* ähnlich.

Die oben erwähnten Blei-Verbindungen des Betaharzes wurden mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist zersetzt. Die so erhaltenen Lösungen gaben nach dem Verdunsten und Auswaschen Stoffe, die sich in ihren physischen und chemischen Eigenschaften gleich waren und mit dem oben beschriebenen gereinigten Lackstoffe eine auffallende Uebereinstimmung zeigten. Alle diese Stoffe stellten nämlich eine spröde, leicht zerreibliche, blaßbrüunliche Harzmasse dar, die jetzt in *90procentigem Weingeist*, Aether und Aetzammoniak unlöslich war. Aetzkalklauge aber löste sie in der Siedhitze vollständig auf, und eben so concentrirte Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur

§. 7.

Um die Frage zu lösen, warum das Betaharz früher in Weingeist löslich war, stellten wir folgende Versuche an:

1) Betaharz wurde in Weingeist gelöst und abgedampft; das Harz war löslich wie vorher.

2) Betaharz wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Ammonium einige Tage digerirt. Das abgeschiedene und abgewaschene Harz *schien* unverändert und war noch in Weingeist löslich. Die wässrige alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesättigt und zeigte durch die weißen Niederschläge mit Eisenchlorid, Bleizucker und salpetersaurem Silber die Anwesenheit der von John entdeckten Lacksäure an.

3) Betaharz wurde mit Wasser, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt war, digerirt. Das Harz wurde röthlich, aber

nicht gelöst. Die nicht gefärbte Flüssigkeit gab, nach der Sättigung mit Essigsäure, durch Bleizucker und Höllestein ebenfalls die John'sche Lacksäure zu erkennen. Das abge sonderte Harz wurde mit Wasser mehreremale abgewaschen und dann mit Wasser erwärmt, *wodurch es sich löste*. Es scheint daher nicht mehr Betaharz, sondern ein Betaharz- kali gewesen zu seyn, dessen Lösung durch Essigsäure gefällt wurde. Das gefällte Harz löste sich noch in Weingeist von 90 Proc.

4) Betaharz wurde mit Weingeist, dem etwas kohlen- saures Kali zugesetzt war, einige Stunden digerirt; es ent- stand eine dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Weingeist der grösste Theil des kohlensäuerlichen Kali absetzte. Die verdunstete Flüssigkeit hinterliess ein dunkel- braunes Betaharzkali, welches sich in Wasser löste. Diese Lösung veränderte das *geröthete* Lackmuspapier nicht. Mit *kohlensaurem Kali* bildete sie eine blafs fleischfarbige Gallerte: Mit *essigsauerm Kupfer* einen sehr reichlichen, leichten, flocki- gen, blafs grünlichweissen Niederschlag. Mit *Eisenchlorid* einen reichlichen gallertartigen blafsgelben Niederschlag. Mit *essig- saurem Blei* einen reichlichen blafs-fleischfarbigen Niederschlag. Mit Säuren wurden sie in gallertartigen blafsbräunlichen Flocken gefällt, die gesammelt und vorsichtig ausgewaschen ein brau- nes Harz lieferten, welches sich in Weingeist von 90 Proc. löste. Die Lösung zeigte mit *Weinsteinsilure* Spuren von Kali; ein Beweis, daß auch bei der Zersetzung dieses Harzkali durch Säuren, nicht alles Kali entfernt werden kann, indem wahrscheinlich ein saures lösliches Harzkali gefällt wird.

15) Betaharz wurde in Weingeist gelöst und die Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischt, einige Tage digerirt. Nach dem Verdunsten und Auswaschen des Rück- standes war derselbe unlöslich und dem mit saurem Wein-

geiste behandelten Lackstoffe oder dem oben aus den Blei-Verbindungen abgeschiedenen Betaharz völlig gleich.

6) Betaharz wurde mit Weingeist und Essigsäure digerirt und wie im vorigen Versuche behandelt. Das Betaharz hatte dadurch seine Löslichkeit in Weingeist nicht verloren, auch konnten wir in der wässerigen, nach dem Verdunsten des Weingeistes übrigbleibenden Flüssigkeit keine Lacksäure entdecken.

Aus diesen Versuchen geht die große Verwandtschaft des Betaharzes zu den alkalischen Stoffen hervor. Ob die Löslichkeit desselben, wodurch es sich allein von dem Lackstoffe unterscheidet, von der so sehr geringen Menge der anhängenden Lacksäure abhängt oder nicht, wagen wir nicht zu entscheiden und nehmen lieber an, daß unser Betaharz durch die Behandlung mit stärkeren Säuren in den ihm so nahe verwandten Lackstoff übergeht. Es ist indessen eben so gewiß, daß das in Alkalien gelöste und mit Säuren gefällte Betaharz immer noch einen Antheil Alkali zurückhielt und dadurch leicht in Weingeist löslich war.

Die Lacksäure ist auf jeden Fall nur in *sehr geringer* Menge vorhanden, wie wir uns durch Versuche mit falschem und echtem Schellack und mit Körnerlack überzeugten. Wir behandelten nämlich alle drei Stoffe nach der von John angegebenen (Berzelius Lehrb. Bd. 3. S. 232) Methode zur Darstellung der Lacksäure und erhielten von den beiden erstern geringere Mengen als von dem letztern; immer aber hinreichend, um uns von ihrer Gegenwart zu überzeugen.

§. 8.

Vom Alphaharz.

Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung (§. 2.) blieb ein Harz zurück von dunkel orangegelber Farbe mit viel Glanz und Durchsichtigkeit, ohne Geschmack und von

schwachem Schellackgeruch, der schon in gewöhnlicher Temperatur bemerklich war. In einer Temperatur unter 10° R. war dieses Harz spröde, bei 15° oder in der warmen Hand wurde es schon weich, knethar und schmolz bei 28° R. In etwas höherer Temperatur verbreitete es einen durchdringenden Schellackgeruch; am Lichte schmolz es, ohne in Flamme auszubrechen.

In *Weingeist*, sowohl von 60 als von 90 Proc., löste es sich leicht schon in der Kälte auf. *Steinöl*, *Terpenthin-* und *Mandelöl* nahmen in der Wärme nur eine geringe Menge davon auf. *Ätzkalilauge* löste das Harz durch Sieden zu einer schönen purpurrothen Flüssigkeit auf, die sich mit Wasser unverändert mischen ließ, und in der durch Sättigung mit Salzsäure unter Verschwinden der Purpurfarbe ein orange-gelber Niederschlag entstand. *Ätzammoniak* bewirkte ebenfalls eine purpurrothe, aber trübe Auflösung, die durch Stehen an der Luft einen blaß röthlichen Niederschlag absetzte. *Concentrirte Schwefelsäure* färbte sich anfangs schön rosenroth und löste allmählig das Harz zur braunrothen Flüssigkeit auf. In erwärmter *Essigsäure* ist das Alphaharz nur in geringer Menge löslich.

Die weingeistige schön goldgelbe Lösung reagirt stark sauer und entwickelt im Munde nach dem Verschwinden des Weingeistes ein dem Schellackgeruche ähnlichen Geschmack. Die weingeistige Lösung des Bleizuckers erzeugte in derselben einen reichlichen purpurrothen, flockigen, in Weingeist und Wasser unlöslichen Niederschlag *), der durch's Trocknen mehr violett wurde. *Ätzkalilösung* brachte dieselbe schon erwähnte Purpurfarbe hervor, die durch wechselweisen Zusatz

*) Auf den Zusatz der ersten Tropfen der Bleizuckerlösung entsteht ein gelber, wahrscheinlich mehr säurer Niederschlag, der bei fernerm Zusatz von Bleizucker purpurroth wird.

von Säuren und Aetzkali zum Verschwinden gebracht und wieder hergestellt werden kann. *Eisenchlorid* färbte die Tinctur olivengrün und erzeugte einen reichlichen blaßgrünlichgelben Niederschlag; *essigsaures Kupferoxyd* bewirkte einen dunkelbraunen Niederschlag, und *Aetz-Sublimat* eine trübe, blaß goldgelbe Flüssigkeit ohne Niederschlag.

§. 9.

Jener violette, aus einer mit hinreichendem Bleizucker zersetzten geistigen Lösung unsers Alphaharztes erhaltene Niederschlag ward nun von der blaß goldgelben Flüssigkeit, aus der er sich abgesetzt hatte, getrennt und sorgfältig mit Weingeist abgewaschen. In einem Glase mit, durch Schwefelsäure schwach gesäuertem, Weingeiste digerirt, zersetzt er sich schnell. Die so erhaltene Lösung wurde vom schwefelsauren Blei getrennt, mit Wasser gemischt und der Weingeist verdunstet. Den gut ausgewaschenen Rückstand nennen wir *erstes Alphaharz*.

Die vom violetten Harzblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit destillirtem Wasser gemischt trübe schwefelgelb und setzte nach dem Verdunsten des Weingeistes eine andere Bleiverbindung ab, die gehörig ausgewaschen und auf gleiche Weise mit schwefelsaurem Weingeist zersetzt wurde. Wir nennen das hierdurch erhaltene Harz *zweites Alphaharz*. Beim Abdampfen der geistig-sauren Flüssigkeit fiel besonders ein eigenthümlicher, anfangs deutlich lauchartiger, später schellackähnlicher Geruch auf.

§. 10.

Das erste Alphaharz war schön orangegeßb und bedeutend fester, leicht zerreibbar, nicht krystallisirbar, geruchlos und erweichte erst bei 60° R. Beim Lösen in Aether blieb noch eine geringe Menge eines Stoffes zurück, den wir für Lackstoff erkannten. Es ist dies ein Beweis, den wir im

Verlaufe unserer Arbeit recht oft fanden, wie innig in der natürlichen Verbindung die Stoffe vereinigt sind. *Weingeist* über 60 Proc. löste das Harz leicht und schied ebenfalls etwas Lackstoff ab. Mit *Aetrammoniak* und *Aetzkalkflüssigkeit* gibt es klare Lösungen von der schönsten intensiv violetten Farbe, die durch Chlorwasser verschwindet. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt sich damit erst rosenroth und bildet später eine braunrothe Lösung. Von siedendem Terpenthinöl wird es in geringer Menge gelöst. Die weingeistige Lösung röthete schwach *Lackmuspapier* und gab mit Bleizucker einen reichlichen und sehr schön dunkelvioletten, mit essigsaurem Kupfer einen reichlichen dunkelbleigrauen Niederschlag; mit *Eisenchlorid* entstand eine dunkelolivfarbene Flüssigkeit und ein reichlicher blaß olivenfarbener Niederschlag; *Actzsublimat* brachte aber keine Veränderung hervor.

§. 11.

Das zweite *Alphaharz* ist goldgelb, durchsichtig, noch bei 15° R. ganz weich und besitzt den oben erwähnten *Schellackgeruch* in vollem Mafse, dagegen dem ersten *Alphaharze* die farbenerzeugende Eigenschaft als charakteristisches Kennzeichen blieb. Es löste sich nur in stärkerem Weingeist von 90 Proc., so wie in Schwefeläther auf, hinterließ jedoch ebenfalls beim Auflösen einen gelblichweißen flockigen Stoff (Lackstoff). Siedendes und kaltes *Terpenthin-* und *Steinöl* lösten nichts; *Aetzkali* in gewöhnlicher Temperatur wenig; durch Sieden entstand damit eine braunröthliche Lösung; mit *Aetrammoniak* geschüttelt zergeht das Harz zu einer schwach röthlichen, durch einen weißen flockigen Stoff getrübbten Flüssigkeit, der wohl das eigentliche Harz-Ammoniak ist, da die röthliche Farbe vom noch beigemischtem ersten *Alphaharze* herrührt. Die weingeistige Lösung reagirt stark sauer und gibt mit

essigsauere Blei einen schwach dunkel-braunrothen *), mit *essigsauere Kupfer* eine gelbe Flüssigkeit und schönen grasgrünen Niederschlag. Durch *Eisenchlorid* gerinnt das Ganze zu einer bräunlichgelben Masse, und mit *Aetzsublimat* entsteht eine starke goldgelbe Trübung ohne Niederschlag.

§. 12.

Vom Körnerlack.

Bevor wir den Körnerlack einer vergleichenden Untersuchung unterwarfen, die uns lehrte, daß die harzigen Bestandtheile und das Wachs des Körnerlacks mit denen aus dem falschen Schellack erhaltenen übereinstimmend waren, suchten wir ihm durch wiederholte Digestionen mit destillirtem Wasser den Farbestoff zu entziehen. Der erste Auszug war etwas schmutzig weinroth, der zweite und dritte sehr schön rosenroth, die folgenden schwächer gefärbt.

Die rosenrothe Flüssigkeit veränderte das *geröthete* und *blaue Lackmuspapier* nicht. Durch *Kochen* und durch *Weingeist* blieb sie unverändert. *Concentrirte Schwefelsäure* verwandelte die rothe Farbe in gelb mit morgenrothem Schein; eben so verhielt sie sich gegen eine Lösung von *Weinsteinsäure*, verdünnter *Salzsäure* und *Salpetersäure*. *Kohlensaures Kali*, *Aetzammoniak*, *Kalkwasser* erhöhten die rothe Farbe, ohne Niederschläge zu verursachen. *Alaunlösung* brachte eine schöne Purpurfarbe und eben so gefärbten schwachen Niederschlag hervor; *Bleizucker* und *Bleiessig* entfärbten sie und bewirkten einen dunkelvioletten Niederschlag. *Eisenchlorid* färbte die Flüssigkeit schmutzig oliv ohne Niederschlag; *salpeter-*

*) Der Grund, daß dieses Harz jetzt vom Bleizucker gefällt wird, während es bei der ersten Lösung in Auflösung blieb, liegt wohl darin, daß jene Lösung aus den ersten Zusätzen des Bleizuckers freie Essigsäure enthielt, in der diese Blei-Vorbindung leicht löslich ist.

saures Quecksilberoxydul bewirkte einen rosenrothen Niederschlag und gänzliche Entfärbung, *Actzsublimat* und *Gallustinctur* schwache Trübungen, *Leim* aber keine Veränderung.

§. 13.

Die übrige rosenrothe Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand mit Weingeist von 88 Proc. zerlegt. Er färbte sich braun und hinterließ einen in Weingeist unlöslichen dunkelpurpurrothen Farbestoff. Nach dem Verdampfen des Weingeistes blieb ein braunes Extract zurück, das etwas bitterlich schmeckte und in Aether nicht löslich war. Beim Erhitzen fing es an unvollkommen zu schmelzen, blähte sich stark auf und verkohlte ohne Spuren von Stickstoff. Die wässrige Lösung reagirte kaum merklich sauer und ward von *Leimlösung* und *Actzsublimat* nicht verändert. *Gallustinctur* bewirkte in derselben einen starken, sich nicht absetzenden Niederschlag von schmutzig bräunlichgelber Farbe. *Bleizucker* entfärbte sie und bildete einen starken flockigen Niederschlag von schmutziger Fleischfarbe. *Concentrirte Schwefelsäure* brachte einen starken, sich nicht absetzenden Niederschlag von gelber Nankinfarbe, *kohlensaures Kali* eine dunklere Färbung und *Salpetersäure* eine bläßgelbe Trübung und gleichen Niederschlag hervor.

§. 14.

Der von Weingeist ungelöst gebliebene purpurrothe Farbestoff war trocken, pulverförmig, ebenfalls unlöslich in Aether und schwerlöslich in destillirtem Wasser. Beim Erhitzen verkohlte er leicht und vollständig, ohne zu schmelzen, und verbreitete einen starken Geruch nach verbrannten Federn; war also stickstoffhaltig. Die weinrothe wässrige Lösung war nicht sauer, ward durch *Chlor* entfärbt und gab mit *salpetersaurem Silber* inen violetttröthlichen Niederschlag, während sie gänzlich entfärbt wurde. Durch *Essigsäure* und *con-*

centrirte Schwefelsäure entstand eine röthlichgelbe klare Flüssigkeit und schwacher scharlachrother Niederschlag; eben so verhielt sich *saures klee-saures Kalk. Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Quecksilberoxyd* entfärbten die Lösung und bewirkten einen violett-röthlichen Niederschlag; eben so verhielt sich *Kalkwasser*, nur war der Niederschlag dunkler. *Aetzkali* veränderte die Farbe ins Bräunliche; durch *salzsaures Zinnoxidul* entstand ein rosenrother Niederschlag und Entfärbung der Flüssigkeit; durch *Alaunlösung* carminrothe Färbung und leichter geringer Niederschlag, durch *Eisenchlorid* olivenbraune Färbung ohne Niederschlag, durch *essigsames Blei* ein schön violetter Niederschlag und gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit; diese Blei-Verbindung ward durch freie Säure nicht verändert.

§. 15.

Von dem ächten Schellack.

Es wurde etwas ächtes Schellack mit Aether so lange digerirt, als dieser noch etwas davon aufnahm. Die goldgelbe Flüssigkeit enthielt unser Alphaharz und etwas Wachs. Der ungelöste Antheil ward jetzt leicht von Weingeist von 85 Proc. in der gewöhnlichen Temperatur aufgenommen, wobei nur eine sehr unbedeutende Quantität von Wachs ungelöst blieb. Nach dem Verdunsten des Weingeistes erhielten wir ein Harz, das sich wie *Betaharz* verhielt. Das oben erwähnte Alphaharz zeigte beim Lösen in Weingeist einen bedeutenden Gehalt an Wachs. Alle diese Stoffe hatten dieselben Eigenschaften, wie wir sie bei denen des falschen Schellacks angegeben haben.

§. 16.

Von der Bereitung des falschen Schellacks.

Die Löslichkeit des Lackstoffs in einem mit Säuren versetzten Weingeist veranlaßten uns jetzt auch, den falschen

Schellack auf folgende Weise darzustellen. Wir kochten nämlich ausgewaschenen Körnerlack mit Weingeist von 85 Proc., der mit etwas Schwefelsäure schwach gesäuert war. Dadurch wurde der Körnerlack bis auf wenige beigemischte Unreinigkeiten gänzlich gelöst. Wir ließen die mit Wasser versetzte Flüssigkeit verdunsten und erhielten, nachdem der Rückstand mit Wasser gehörig ausgewaschen war, eine dem falschen Schellack ähnliche Substanz, die sich auf einer warmen Marmorplatte zu Tafeln ausbreiten ließ und sich nur zum Theil in Weingeist löste.

§. 17.

Resultate.

Wenn wir die Resultate unserer Untersuchung zusammenstellen wollen, so ergibt sich ungefähr Folgendes:

Der falsche Schellack besteht aus einem innigen Gemische von vier verschiedenen Harzen, etwas Wachs und Spuren von Lacksäure. Die beiden Alphaharze haben die Eigenschaften der Säure in hohem Maße; das Betaharz ist milder saurer Natur *) und steht in Rücksicht seines chemischen Verhaltens gleichsam zwischen dem zweiten Alphaharz und Lackstoff in der Mitte. Der sogenannte Lackstoff scheint eine eigene Abtheilung der Harze zu bilden, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Aether und Weingeist, so wie durch die Unschmelzbarkeit und besonders durch die Löslichkeit in gesäuertem Weingeist charakterisiren. Durch die letztere Eigenschaft treten dieselben auf die Seite der harzigen Subalcaloide, und wir tragen kein Bedenken anzunehmen, daß dieser Lack-

*) Wir fanden zwar darin auf verschiedene Weise Spuren von Lacksäure, die wohl ein Grund der schwach sauren Reaction seyn könnten. Wenn es möglich wäre das Betaharz davon zu befreien, möchte auch dieses wohl indifferent oder subalcaloidischer Natur wie der Lackstoff seyn.

stoff in unserer Harzmasse, den sauren Harzen gegenüber, die Stelle der Base übernimmt. Von Copal und vom Cautschuc, denen sich dieser Lackstoff nähert, ist er durch manche seiner Eigenschaften hinlänglich verschieden. Wir schlagen einstweilen den Namen *unlösliches Lackharz* für diesen Stoff vor. Im äußern Ansehen und dem chemischen Verhalten ist viel Analogie mit geronnenem Eiweißstoff, aber der Stickstoff fehlt, und die Umwandlung in ein wirkliches Harz durch die Behandlung mit Aetzkali zeigt seine verborgene Verwandtschaft zu den Harzen.

Die quantitativen Verhältnisse können wir, wie es bei Pflanzenanalysen überhaupt nicht anders möglich ist, nur ungefähr so angeben:

100 Theile des falschen Schellacks zerlegten wir durch die erste Behandlung mit Weingeist in

36 Procent Lackstoff

61 » Lackharz (Alpha-Betaharz)

3 » Wachs.

Dem Lackstoff entzog Aether noch 2 Theile eines Gemisches von Wachs und Harz, und der Rückstand von 34 Theilen hinterließ beim Lösen in salzsäurehaltigem Weingeist noch ungefähr 4 Theile Wachs. Das Lackharz wurde zerlegt in 29 Theile Alphaharz und 32 Theile Betaharz; diese Menge Betaharz hinterließ beim Lösen in Alkohol noch 1 Theil Lackstoff.

100 Theile Körnerlack verloren durch Behandlung mit Wasser 5 Proc. Farbestoff.

100 Gran des ausgewaschenen Körnerlacks enthielten:

25 Proc. unreinen Lackstoff,

3 » Wachs,

72 » Lackharz, welches aus 43 Th. Betaharz und 39 Alphaharz zusammengesetzt war.

Das Lackharz ist im falschen Schellack und im Körnerlack auf gleiche Art und in demselben Verhältnisse zusammengesetzt, denn 29:32 im falschen Schellack verhalten sich wie 39:43 im Körnerlack. Im falschen Schellack fanden wir 11 Procent mehr Lackstoff als im Körnerlack, in diesem dagegen so viel mehr Lackharz *). Das Verhältniß des leicht schmelzbaren Wachses ist im falschen Schellack und Körnerlack gleich. In einer blonden Sorte des ächten Schellacks fanden wir 41 Proc. Alphaharz, 52 Proc. Betaharz und 7 Proc. Wachs.

Der ächte Schellack unterscheidet sich von dem falschen durch den Mangel des unlöslichen Lackharzes, und dieser letztere (falscher Schellack) kann wohl nur durch Behandlung des, von seinem Farbestoff befreiten, Körnerlacks mit siedendem sauren Weingeist bereitet werden.

Sehr interessant ist das erste Alphaharz durch seine orangefarbene Farbe und die schönen rein-violetten Salze, welche es bildet. Eben so ausgezeichnet ist das zweite Alphaharz durch den ihm allein zukommenden starken und ganz eigenthümlichen Geruch. Auch können wir nicht umhin darauf aufmerksam zu machen, wie das *erste Alphaharz* einen starken Gegensatz in allen seinen Eigenschaften gegen den Lackstoff bildet, während bei der Betrachtung der beiden in der Mitte

*) Der von uns bereitete falsche Schellack ist also völlig auflöser Körnerlack, der aber *als solcher* noch 11 Proc. weniger Lackstoff enthält, als wir im käuflichen falschen Schellack gefunden haben. Dieser Ueberschuss an Lackstoff rührt wahrscheinlich daher, daß durch die Behandlung mit Säuren ein Theil des Betaharzes sich in Lackstoff verwandelt hat. Wird, wie man annimmt, der Schellack durch Ausschmelzen aus dem Körnerlack bereitet, so wird wahrscheinlich Lackstoff zurückbleiben, der dann vielleicht zur Bereitung des falschen Schellacks mit benutzt werden kann.

liegenden Harze ein fast unmittelbarer Uebergang zwischen allen diesen Stoffen in die Augen fällt.

Das Wachs hat alle Eigenschaften des vegetabilischen Wachses. Von den Harzen unterscheidet sich dieses besonders durch das Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure. Zu den festen Pflanzenfetten ist aber die Verwandtschaft des Wachses so groß, daß die Gränze schwierig zu bestimmen seyn möchte.

Da man nach allen Berichten das Schellack in Indien durch Ausschmelzen aus dem Hörnerlack bereitet, so erklärt sich auch daraus, warum nur das schmelzbare Alpha- und Betaharz mit dem Wachs verbunden erhalten wird und der unschmelzbare Lackstoff zurückbleibt.

Der Hörnerlack enthält dieselben Bestandtheile wie der falsche Schellack, aber außerdem noch einen rothen azothaltigen, dem Carmin ähnlichen Farbestoff und einen gelben Extractivstoff. Nach unserer Meinung gehört bloß der rothe Stoff den Insecten (*Coccus Laccae*) an. Die übrigen Stoffe sind die Säfte der Bäume, in deren Rinde harzreiche eigene Gefäße enthalten sind, welche durch die Insecten verletzt werden. Der Lack kann also auch nur von solchen Pflanzen kommen, welche harzige Säfte enthalten. Um einigermaßen zu untersuchen, ob es Feigenbäume, namentlich *Ficus religiosa* und *Ficus indica*, sind, wie überall angenommen wird und wie aus den Berichten hervorgeht, die wir über diesen Gegenstand aus Indien von Kerr (*Philosophical Transact.* vol. LXX. vom Jahr 1781) besitzen, sammelten wir eine kleine Quantität des harzigen Milchsaftes der *Ficus religiosa* von einem Exemplar des hiesigen botanischen Gartens und zwar aus den jungen Zweigen des Baums. Der eingetrocknete Saft war blafsbräunlich, in Aetzkali mit gelber Farbe löslich. Schwefeläther entzog ihm ein ganz weißes, in Fäden

ziehbares Weichharz, das sich nicht in Weingeist löste. *). Weingeist von 90 Proc. nahm ein bläsigelbes Harz auf, in dessen Lösung mit Bleizucker ein schwefelgelber Niederschlag entstand; von Aetzkalk ward sie dunkelgelb gefärbt. Mit Wasser ward hierauf ein gummiger Extractivstoff ausgezogen, dessen Lösung durch Weingeist gefällt wurde und mit Bleizucker einen reichlichen schmutzig-gelben Niederschlag gab. Der vom Wasser nicht gelöste Rückstand ward für vegetabilisches Wachs erkannt. **)

Aus diesem Verhalten des harzigen Saftes der *Ficus religiosa* geht eine auffallende Verschiedenheit von der chemischen Constitution des Körnerlacks hervor, und wir können kaum annehmen, daß die Säfte dieser Bäume in Indien durch die Einwirkung der Insectenstiche so verändert würden. Diese Frage kann nur von einem Naturforscher entschieden werden, der in jenen Gegenden lebt und diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit schenken will. Vielleicht können wir durch unsern viel verdienten Freund, Herrn Dr. Wallich in Calcutta, etwas Näheres erfahren.

Vor der Hand scheint es uns am wahrscheinlichsten, daß von den verschiedenen Bäumen, welche außer den Feigen-

*) Das oben erwähnte in Weingeist unlösliche Harz möchten wir für Vogelleim halten, dem das Cautschuk zunächst verwandt ist. Auffallend dabei ist die Aehnlichkeit dieses Milchsaftes mit dem aus einem jungen Baume von *Ficus elastica*, welcher früher von Nees von Esenbeck untersucht wurde (s. Buchn. Repert. f. d. Pharm. Bd. 22.). Wir sind jetzt nach zehn Jahren mit der Untersuchung desselben Saftes aus demselben Baume beschäftigt und finden den eingetrockneten Saft des Stammes mit dem ächten Cautschuk ganz übereinstimmend, während der der Zweige dem oben beschriebenen ähnlich ist.

**) Ein ähnliches Harz fand Bizio in dem Saft der *Ficus Carica* (s. Brand. Archiv Bd. 22.). — Vergl. auch Geiger und Reimann's Analyse dieses Safts im Mag. f. Pharm. Bd 20. S. 145. D. R.

bäumen noch Lack liefern sollen, die *Aleurites laccifera* Willd. diejenige Pflanze sey, welche, einer harzreichen Familie angehörig, als die Mutterpflanze unsers Lacks angenommen werden kann.

Ueber das Asparagin;

von

Hrn. *Regimbeau* in Montpellier.

Nach folgendem Verfahren gelang es dem Hrn. Verf., sowohl aus dem Saft der Triebe von *Asparagus acutifolius*, wie aus dem der Triebe von *Asparagus officinalis* das Asparagin zu erhalten. Die im Monat Mai gesammelten Triebe wurden in angefeuchtete Leinwand eingeschlagen und an einem Orte von der gewöhnlichen Temperatur 3 bis 4 oder mehrere Tage, wenn es nöthig seyn sollte, hingelegt, indem sie in schwach angefeuchtetem Zustande erhalten wurden; nachdem sie durch diese unerlässliche Vorbereitung einen Anfang der Zersetzung erlitten hatten, welchen man an einem ziemlich unangenehmen Geruche, der sich daraus entwickelt, leicht erkennen kann, wurden sie in einem Mörser von Marmor, unter Zusatz von etwas Wasser, zerquetscht und hierauf in Leinwand stark ausgepresst. Der erhaltene Saft wurde erhitzt, um das Eiweiß und das Chlorophyll gerinnen zu machen, worauf derselbe filtrirt, im Wasserbade concentrirt, wieder filtrirt und jetzt bis zur Syrupsconsistenz abgedampft wurde. Nach 12 bis 14 Tagen der Ruhe und der freiwilligen Verdunstung fand man das Gefäß mit Krystallen ausgekleidet, die von einem wenig consistenten Extracte bedeckt waren; sie wurden mit kaltem Wasser oder mit schwachem Alkohol abgespült.

Besser noch gelang dem Verf. die Darstellung des Aspa-