

## M.

**MacLagan's Cocaïnprobe** beruht darauf, dass das amorphe Alkaloid bei der Zersetzung seiner wässerigen Salzlösung durch Ammoniak weniger löslich ist, als das krystallinische Alkaloid, sich daher sofort in öligen Tröpfchen ausscheidet und hierdurch der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleiht, während die Lösung des krystallinischen Alkaloids auf Zusatz von Ammoniak zunächst klar bleibt und das freigemachte Alkaloid sich erst langsam in Flocken ausscheidet.

MACLAGAN löst 0.05 g Cocaïnsalz in 50.0 g Wasser, fügt 1—2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und reibt die Wandungen des Glases mit einem Glasstab. Das krystallinische Alkaloid setzt sich in Streifen an den Glaswandungen fest, während die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt; bei Gegenwart geringer Mengen des amorphen Alkaloids tritt milchige Trübung ein.

**Magnesiabrei.** OPPERMAN setzt dem zu desinficirenden Trinkwasser so viel Magnesiabrei (Magnesiumoxydhydrat) zu, dass dasselbe eine schwach alkalische Reaction zeigt. In gleicher Weise werden Abwässer aus Zuckerfabriken, Brennereien, Brauereien und Städten gereinigt. Bei schlechteren Wässern entsteht nicht nur eine Trübung, sondern auch eine Ausscheidung von Flocken, die durch Absetzen von dem klaren Wasser getrennt werden können, ehe dieses in den Flusslauf gelassen wird.

**Magnesiakohle.** Die Magnesiakohle wird nach patentirtem Verfahren als Nebenproduct gewonnen durch Glühen eines Gemisches von Chlormagnesium und Sägespänen zum Zwecke der Salzsäurebereitung. Nach den Angaben BOHLIG's leistet die Magnesiakohle, die auch wieder regenerirt werden kann, Ueberraschendes. Cloakenwasser, ferner mit Petroleum, Schwefelwasserstoff, Seife, Tinte, Fettsäuren, Zersetzungsproducten von Eiweiss, Zucker etc. verunreinigtes Wasser wird dadurch, dass es eine nur wenige Centimeter dicke Schicht Magnesiakohle durchläuft, so gereinigt (klar, geruch- und geschmacklos), dass Forellen darin leben können.

**Magnesia-Wasserglasverband** empfiehlt ENGLISCH in Wiener Med. Wochenschr., 1889, 587 in folgender Weise herzustellen.

Zur Verwendung gelangt Natronwasserglas von Syrupeconsistenz, demnach ist das käufliche Product einzudampfen (Kaliumwasserglas kann nicht verwendet werden, da alsdann das Erstarren zu langsam vor sich geht).

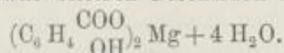
5 Th. dieser concentrirten Natronwasserglaslösung werden mit 1 Th. gesiebter Magnesia (Magnesiumcarbonat) in einer Reibschale gemischt.

In den so erhaltenen Brei werden die Binden unmittelbar vor dem Gebrauch eingetaucht, geknetet und durch Abstreichen mit 2 Hölzchen oder den Fingern der Ueberschuss entfernt.

**Magnesium-Präparate, officinelle.** Das Arzneibuch für das Deutsche Reich hat für *Magnesia usta* und *Magnesium carbonicum* eine verschärfte Eisenprüfung für nothwendig erachtet. Desgleichen ist für *Magnesium sulfuricum* eine Arsenprüfung aufgenommen: Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 ccm Zinnchloridlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Zu erwähnen wäre noch, dass IHLE gepulvertes Magnesiummetall in Form einer 2—5procentigen Magnesiumpaste als reducirendes Mittel in der dermatologischen Praxis anzuwenden vorgeschlagen hat.

**Magnesium salicylicum.** Das Salz wird in der Weise dargestellt, dass man die Salicylsäure in Wasser löst, der bis zum Sieden erhitzten Lösung so viel Magnesiumcarbonat hinzusetzt, bis die Lösung vollständig damit gesättigt ist und schliesslich das Salz zum Auskrystallisiren bringt. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden lange farblose Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sauer reagiren und einen etwas bitteren Geschmack haben. Sie haben die Formel



Nach „Soc. de méd. pratique“ vom 22. December 1887 verwendet HUCHARD das Mittel gegen typhöses Fieber seit einem Jahre mit beständigem gutem antithermischem und antiseptischem Erfolge in der Dosis von 3—6 g täglich.

Selbst in den Fällen einer reichlichen Diarrhöe ist es nicht contraindicirt; denn in den erhöhten Gaben von 6—8 g hat es nur eine sehr leichte laxative Wirkung und ist es deshalb dem *Bismuth. salicylic.* vorzuziehen.

Das *Magnesium salicylicum* der Firma Dr. F. v. HEYDEN Nachfolger wird, weil es hygroskopisch ist, in Glasflaschen abgegeben, und zwar, der leichteren Dosirung und Löslichkeit wegen, statt der körnigen Krystalle mit Vorliebe als feines Pulver.

**Maisch's Probe auf Curcuma,** s. HOWIE'S Probe, Bd. X, pag. 719.

**Maltase,** der eine Bestandtheil der reinen Diastase, s. d. Bd. X, pag. 674.

**Maltopepton,** ein neues Präparat, wird von BRUNN nach dem in Pharm. Centralh. 29, 505 beschriebenen Verfahren nur aus pflanzlichen Rohmaterialien hergestellt. Es soll hierbei der Kleber durch das bei der Brotteiggährung sich bildende Ferment in Pepton umgewandelt werden.

Das Maltopepton soll einen recht angenehmen Geschmack besitzen, welcher dem des Fleischextractes einigermaassen ähnlich ist; Antiseptica enthält es nicht, da es an sich durchaus haltbar ist.

Als nicht zu unterschätzende Eigenschaft des Maltopeptons wird das Freisein von Kalisalzen hervorgehoben. Seine Verwendung findet dasselbe als Nahrungsmittel wie andere Peptonpräparate, ferner im Haushalte zur Bereitung von Suppen etc.

**Mandelin's Reagens** auf Alkaloide ist eine Auflösung von Ammoniumvanadat in concentrirter Schwefelsäure.

**Mandragorin,**  $C_{17}H_{23}NO_3$ , ist das mydriatisch wirkende Alkaloid der Wurzeln von *Mandragora officinalis*. Es scheint dem Atropin und Hyoscyamin nahe zu stehen; ob dasselbe ein Isomeres der Belladonna-Alkaloide oder ob darin eine Hydroverbindung derselben zu erblicken ist, wurde noch nicht sicher aufgeklärt, doch ist letzteres wahrscheinlich.

**Manganoxalat** wird von CASTHELAZ als zur Firnisfabrikation geeignet empfohlen. Die Oele werden mit 2—5 Procent Manganoxalat gekocht, wobei sie fast weiss bleiben und stark trocknend werden. Das Manganoxalat wird hergestellt, indem frisches, noch feuchtes, kalk- und eisenfreies Mangancarbonat in der Kälte mit Oxalsäurelösung behandelt und gewaschen wird. Beim Erhitzen mit Oel zer-

setzt sich das Manganoxalat, so dass nur Manganoxydul im Oele verbleibt, während Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen.

**Mangansaures Blei**,  $PbMnO_4$ , bildet ein chocoladebraunes Pulver, welches die Eigenschaft besitzt, einen Theil seines Sauerstoffs abzugeben und dadurch bleichend zu wirken, ohne Zerstörungen auszuüben; das Präparat wird dabei zu manganigsaurem Blei,  $PbMnO_3$ , reducirt, welches als braunes unlösliches Pulver sich seiner Schwere wegen leicht zu Boden setzt. Das Bleimanganat eignet sich daher vornehmlich als Bleichmittel für organische Farbstoffe in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung, für Leimlösungen, Lohbrühen, Extractlösungen, ausserdem auch als Oxydationsmittel zur Darstellung gewisser chemischer Präparate, z. B. Ferrieyankalium. Wichtig ist, dass die gebleichten Flüssigkeiten durch das Bleichmittel nicht verunreinigt werden, und dass das Reactionsproduct, gleichviel ob es einen Ueberschuss des Bleichmittels enthält oder nicht, leicht durch Absetzenlassen, Filtriren durch Filterpressen gesammelt und regenerirt werden kann. Eine Verunreinigung der zu bleichenden Flüssigkeit etwa durch Blei ist ausgeschlossen, da das Bleimanganat selbst beim Kochen keine Spur Blei abgibt.

Die Anwendung für Bleichzwecke geschieht folgendermaassen:

Man zerreibt das Pulver mit Wasser zu einem dünnen Brei und trägt diesen portionsweise in die heisse oder kochende zu bleichende Flüssigkeit ein, und zwar so lange, bis eine herausgenommene und filtrirte Probe den gewünschten Effect zeigt.

Die Vorzüge dieses Präparats sollen darin bestehen, dass es als Bleichmittel billiger als Wasserstoffsperoxyd, dabei von gleich kräftiger Wirkung und haltbarer ist als dieses, dass es die damit behandelten Flüssigkeiten nicht verunreinigt, und dass es sowohl in neutraler, als auch in alkalischer und schwach saurer Lösung angewendet werden kann, endlich, dass es sich bequem verwenden lässt und dass es milde wirkt, so dass werthvolle Theile der zu bleichenden Flüssigkeiten nicht verändert oder zerstört werden.

**Manganverbindungen, indifferente.** Die Anwendung von Eisenpräparaten gegen Chlorose beruht auf der Annahme, dass der Eisengehalt des Hämoglobins dieses befähigt, Sauerstoff zu binden, und dass diese Eigenschaft durch Vermehrung des Eisens erhöht werden kann. Neben dem Eisen ist nun aber auch Mangan im Blute vorhanden, welchem HANNON bereits im Jahre 1844 eine ähnliche Rolle hinsichtlich der Wirkungsweise zuschreibt, wie dem Eisen. HANNON verordnete daher neben Eisensulfat auch Mangansulfat in Pillenform. Die Mangantherapie fand jedoch nur vereinzelte Anhänger, und erst in der neuesten Zeit lenkte ASCHER die Aufmerksamkeit wiederum darauf, indem er Mangan in Form eines Peptonats anzuwenden empfahl. Nachdem so in ärztlichen Kreisen das Interesse für eine Manganbehandlung, beziehungsweise eine Eisenmanganbehandlung wachgerufen war, hat sich EUGEN DIETERICH (Pharm. Centralh. XXXI, 327) in bekannter sachkundiger Weise des Mangans als Arzneimittels angenommen und das Metall in verschiedenen pharmaceutischen Formen, und zwar in solchen, bei welchen die styptischen Eigenschaften desselben aufgehoben und diätetische Bedenken beseitigt sind, in den Arzneischatz eingeführt. DIETERICH empfiehlt folgende Arzneiformen: *Liquor Ferro-Mangani peptonati*, *Manganisaccharat*, *-mannitat*, *-dextrinat*, *Liquor Ferro-Mangani saccharati*, ein *Extractum Malti manganatum* und ein *Extractum Malti ferrato-manganatum*.

Zur Bereitung des *Liquor Ferro-Mangani peptonati* löst man nach DIETERICH 10 g Citronensäure in 50 g Wasser und neutralisirt mit Salmiakgeist (circa 20 g). Andererseits bringt man 24 g Eisenpeptonat mit 150 g Wasser durch vorsichtiges Kochen zum Lösen, setzt zur heissen Lösung die Ammoniumcitratlösung und fügt dann eine Auflösung von 3.7 g Manganchlorür ( $MnCl_2 + 4H_2O$ ) in 10 g Wasser und weiter folgende Mischung hinzu: 500 g Wasser, 100 g Cognac, 1.5 g Tinctura aromatica, 0.75 g Tinct. Cinnam. ceylanic., 0.75 Tinct. Vanillae und 2 Tropfen

Essigäther. Schliesslich bringt man mit destillirtem Wasser auf ein Gewicht von 1000 g. Der so gewonnene Liquor ist von dunkelrother Farbe, im auffallenden Lichte etwas trübe, im durchfallenden klar und enthält 0.6 Procent Eisen und 0.1 Procent Mangan. Zur Bereitung des Mangansaccharats, -mannitats und -dextrinats löst man durch Erwärmen 75 g Kaliumpermanganat in 4500 g Wasser und lässt erkalten. Unter Umrühren trägt man hierauf 45 g Zuckerpulver ein oder mischt 45 g Spiritus hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Den nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen Niederschlag wäscht man durch Absitzenlassen und Abziehen der überstehenden Flüssigkeit mit destillirtem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man sammelt den Niederschlag sodann auf einem Tuche, presst ihn bis zu einem Gewichte von 300 g aus, verreibt ihn mit 900 g Zucker (beziehungsweise Mannit oder Dextrin) und fügt hierauf 225 g Natronlauge (15 Procent NaOH haltend) hinzu. Man erhitzt die Mischung im Dampfbad im bedeckten Gefäss so lange, bis ein entnommener Tropfen sich klar in Wasser löst und dampft schliesslich zur Trockene ein. Die vorstehenden Verhältnisse ergeben eine Ausbeute von reichlich 1 kg eines 3procentigen Präparates. Nimmt man anstatt der vorgeschriebenen 900 g nur 225 g Zuckerpulver, beziehentlich Mannit oder Dextrin, so erhält man Verbindungen mit einem Gehalt von 10 Procent Mn. Das 3procentige Saccharat bildet ein braunes Pulver, das sich in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit leicht löst. Concentrirte Lösungen sind haltbar, verdünnte dagegen scheiden nach einiger Zeit unlösliches Mangansaccharat aus, nicht aber beim Vorhandensein grösserer Mengen Zucker. Durch Mineralsäuren wird zunächst unlösliches Mangansaccharat gefällt, bei weiterem Zusatz von Säure findet Zerlegung des letzteren statt. Schwefelammon scheidet fleischfarbened Schwefelmangan ab, Ammoniak und Aetzalkalien sind ohne Einwirkung. Leitet man längere Zeit hindurch Kohlensäure ein, so wird die Verbindung abgeschieden. Auch der Eisenzucker verhält sich diesen Reagentien gegenüber in gleicher Weise. Mannit und Dextrinat zeigen dieselben Eigenschaften, nur letzteres wird durch Kohlensäure nicht gefällt. Auch sind verdünnte Lösungen dieser Verbindung haltbar, ohne eines Ueberschusses an Dextrin zu bedürfen. Das Manganidextrinat scheint hienach entsprechend dem Eisendextrinat die festeste unter den alkalischen Verbindungen zu sein.

Zu einem *Liquor Ferro Mangani saccharati* gibt DIETERICH zwei Vorschriften  
 a) eine solche mit 0.2 Procent Fe und 0.1 Procent Mn, b) eine solche mit 0.6 Procent Fe und 0.1 Procent Mn.

a) 20 g Eisenzucker, 10 g Manganzucker, 390 g Wasser, 240 g Syrup. simpl., 340 g Cognac.

b) 60 g Eisenzucker, 10 g Manganzucker, 410 g Wasser, 180 g Syrup. simpl., 340 g Cognac.

Zur Aromatisirung beider dienen 3 g Tinct. Aurantii cort., 0.75 g Tinct. aromatic., 0.75 g Tinct. Cinnam. Ceylan., 0.75 g Tinct. Vanillae, 2 Tropfen Essigäther.

Die von DIETERICH empfohlenen Mangan- und Eisenmangan-Malz-extracte werden durch Vermischen von 1 g Mangandextrinat mit 4 g Wasser und 95 g Malzextract, beziehentlich 2 g Eisendextrinat, 1 g Mangandextrinat, 7 g Wasser und 90 g Malzextract bereitet.

H. Thoms.

**Margosaöl** ist das Oel der Früchte von *Melia Azadirachta*, welches in seiner Heimat Indien den Namen Nim führt. Das Oel dient in seiner Heimat als Antiperiodicum und Tonicum bei Fieber, äusserlich gegen Rheuma, auch soll es den Insecten tödtlich sein.

**Mariazeller Magentropfen.** Nach folgender Vorschrift werden diese Tropfen in den Budapester Apotheken angefertigt:

5 Th. Aloë, je 8 Th. Benzoë und Balsamum toltutanum, je 10 Th. Radix Calami, Gentianae, Rhei und Zedoariae, Fructus Anisi und Fructus Foeniculi werden mit 600 Th. Spiritus dilutus 8 Tage digerirt.

**Marienbader Brunnensalz** kommt als krystallisirtes Salz und in Pulverform in den Handel. Das erstere besteht nach E. LUDWIG aus:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  37.31 Procent (= 84.6 Procent krystallisirtes Salz),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5.46 Procent (= 14.73 Procent krystallisirtes Salz),  $\text{NaCl}$  0.67 Procent,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Spuren,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Spuren, Krystallwasser 56.66 Procent.

Das pulverförmige Salz enthält im Mittel:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  54.38 Procent,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  23.81 Procent,  $\text{NaCl}$  20.40 Procent,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.66 Procent,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0.08 Procent, Wasser 0.67 Procent, sowie  $\text{Na}_2\text{Br}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Spuren.

**Marsden's Aetzpaste** ist *Acidum arsenicosum*, mit dem gleichen Gewicht *Pulvis Gummi arabici* verrieben und mit wenig Wasser zu einer weichen Paste angerührt.

**Masing's Lösung** ist Kaliumquecksilberjodidlösung, in der Concentration von der MAYER'schen Lösung (Bd. I, pag. 229) etwas abweichend.

**Massa urethralis**, s. Harnröhrenspiralen, Bd. X, pag. 715.

**Massoy** (s. Bd. VI, pag. 563). Diesen Namen führen nach HOLMES (Ph. Journ. and Trans. XIX, 1888) drei verschiedene Rinden, und zwar die von *Cinnamomum xanthoneuron* Bl., *Cinnamomum Kiamis* Nees und *Sassafras Goesianum* T. et B. (s. Bd. IX, pag. 70). Die letztere, welche nach HOLMES gar keine Sassafras sein soll, dürfte die echte Massoyrinde sein, doch werden alle drei in den Bazaren von Java als solche verkauft und gegen Kolik, Diarrhoe und Krämpfe angewendet. Die Massoyrinde, aus welcher in Deutschland das Massoyöl destillirt wird, besteht aus Röhren, welche aussen blassbraun und mit zahlreichen dunkelbraunen Warzen besetzt, innen glatt und am Bruche wenig faserig sind. Ihr Geschmack ist scharf, nelkenartig, zugleich adstringirend (HOLMES, l. c. 1889).

Nach WENDER (Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1891) ist die Massoyrinde unzweifelhaft eine Lauracee, am besten übereinstimmend mit *Sassafras Goesianum* T. et B. (*Massoia aromatica* Boccari). Sie besitzt einen dünnwandigen Kork, einen Steinzellenring an der Grenze zwischen Mittel- und Innenrinde, spindelförmige Bastfasern in tangentialen Reihen und Steinzellengruppen in dem von 2- bis 3reihigen Markstrahlen durchzogenen Baste. Als Zellinhalt finden sich Stärke, Oel und nadelförmige und grössere Krystalle.

**Matezit** und **Matezo-Dambose**. Matezit ist ein aus dem Kautschuk von Madagaskar erhaltlicher zuckerartiger Stoff, Matezo-Dambose das aus jenem durch Behandeln mit Jodwasserstoff unter Abspaltung von Methyl erhaltene Derivat; nach COMBES sind die beiden Stoffe mit Pinit, beziehungsweise Inosit identisch.

**Matthieu-Plessy's Reagens**, s. Zuckerreagens, Bd. X, pag. 569.

**Maumené's Probe** zur Unterscheidung und Prüfung ätherischer und fetter Oele beruht darauf, dass die Temperaturerhöhung gemessen wird, welche beim Mischen solcher Oele mit concentrirter Schwefelsäure eintritt.

**Mechoacin** ist ein aus *Radix Mechoacanhae*, von einer mexikanischen Convolvulacee stammend, bereitetes, als körniges Pulver von angenehmem Geruch in den Handel kommendes Präparat gegen Dyspepsie und Magenerweiterung, welches theelöffelweise gegeben werden soll.

**Mendius'sche Reaction** heisst die Bildung von Aminen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile oder Alkylecyanide (z. B. Cyanwasserstoff gibt hierbei Methylamin:  $\text{HCN} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ ).

**Menthol.** Das Arzneibuch für das Deutsche Reich beschreibt das Menthol als spitze, spröde, farblose Krystalle vom Geruche und Geschmacke der Pfefferminze, bei 43° schmelzend und bei 212° siedend, aus offener Schale auf dem Wasserbade ohne Rückstand verdampfend.

Menthol gibt mit 40 Th. Schwefelsäure eine braunrothe, trübe Flüssigkeit, welche sich im Laufe eines Tages klärt und an ihrer Oberfläche eine farblose, nicht mehr nach Menthol riechende Schicht zeigt. Die Reaction auf Thymol soll in der Weise ausgeführt werden, dass man in eine Mischung von 1ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure Menthol bringt, wobei eine Färbung nicht entstehen darf (s. Bd. VI, pag. 645).

Das Menthol ist neuerdings mehrfach therapeutisch angewendet worden; auch in Vereinigung mit anderen Körpern, so beispielsweise mit Benzoësäure, welchem Gemisch — als *Mentholum benzoatum* bezeichnet — ganz besonders heilkräftige Wirkungen zugeschrieben wurden.

Eine Lösung von Menthol in Oleinsäure, Mentholeat genannt, soll nach Professor REMINGTON das beste Mittel zur äusseren Anwendung des Menthols sein und besonders die Uebelstände vermeiden, welche in dem leichten Verdunsten anderer Lösungsmittel bestehen.

Für die Herstellung von sogenanntem Mentholin-Schnupfpulver sind drei Vorschriften bekannt geworden:

- I. 1 Th. Menthol, 99 Th. Kaffeepulver (geröstet).
- II. 1 Th. Menthol, 1 Th. Borsäure, 98 Th. Kaffeepulver.
- III. 2 Th. Borsäure, 5 Th. Iriswurzelpulver, 30 Th. Kaffeepulver, 10 Th. Zuckerpulver, 50 Th. Milchwurzelpulver, 3 Th. Menthol. H. Thoms.

**Merceotimie** nennt ALESSANDRI die technische Analyse zur Feststellung des Handelswerthes von Waaren, im Gegensatz zur Pharmakotimie, der quantitativen Analyse zur Bestimmung des Handels- und Heilwerthes der Heilmittel.

**Merget's Reagens** zum Nachweis von Quecksilberdämpfen ist eine wässrige ammoniakalische Lösung von Silbernitrat. Mit der farblosen Lösung werden mittelst eines Glasstabes Linien auf weisses Papier gezogen; ein Theil dieses Papiers wird in dem auf Quecksilberdampf zu prüfenden Raum aufgehängt, ein anderer Theil in einem quecksilberfreien Raum zum Vergleich aufbewahrt. Quecksilberdämpfe färben die Schriftzüge grau.

**Meringues** sind eine von MAILLARD & RADANNE in Paris in den Handel gebrachte neue Arzneiform-Specialität, welche nach den vorliegenden Nachrichten etwa unseren „Trochisei“ nahekommen dürfte. Auf der Weltausstellung in Paris waren Meringues mit Santonin und solche mit Scammonium ausgestellt.

**Metachloral** ist ein Polymeres des Chlorals, welches man erhält, wenn man Chloral mit der 6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure schüttelt; nach einigen Tagen resultirt eine porzellanartige Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, aber die chemischen Eigenschaften des Chlorals unverändert behält. Durch Destillation für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure geht es wieder in Chloral über, dieses aber wird allmählig, auch ohne directe äussere Veranlassung, wieder fest.

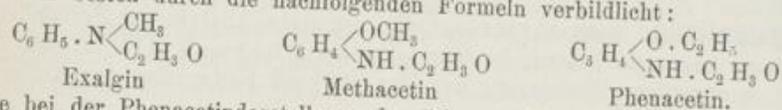
**Metaldehyd.** Es ist nachzutragen, dass der Körper scharfen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich und auch in Alkohol und Aether nur wenig löslich ist.

**Meta-Nitrocumarin.** CARL TAEGE (Arch. Pharm. 1891, pag. 71) hat durch Nitrirung von Cumarin bei etwa 50° ein Nitrocumarin erhalten, welches übereinstimmend mit den Literaturangaben weisse, geruchlose, bei 187° schmelzende Nadeln bildet. Wurde das Nitrocumarin zwischen Uhrgläsern sublimirt, so sank der Schmelzpunkt desselben auf 183°. BLEIBTREU gibt den Schmelzpunkt des Nitrocumarins bei 170° an. Um die Stellung der Nitrogruppe in diesem Nitro-

cumarin zu erfahren, löste Verfasser dasselbe in verdünnter Kalilauge, erhitzte die gelbe Lösung auf dem Wasserbade und setzte so lange Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis ein einfallender Tropfen eine bleibende Rothfärbung herbeiführte. Die filtrirte Lösung wurde eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, worauf sich ein weisser Körper ausschied, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse nadelförmige, bei 228° schmelzende Krystalle darbot, welche sich durch diese Eigenschaften als unsymmetrische Meta-Nitrosalicylsäure charakterisiren liessen, also aus einem Meta-Nitrocumarin entstanden waren.

**Metaraban**, ein Kohlenhydrat, aus der Kleie gewonnen. Man befreit die Kleie zunächst durch Auswaschen mit Wasser von anhaftendem Stärkemehl, kocht sie zur Entfernung der Proteinstoffe mit einer Ammoniak- oder Kochsalzlösung, presst sie ab und laugt sie aus. Die auf diese Weise erhaltene Zellstoffmasse enthält das Metaraban. Diese dient als Ausgangsmaterial zur Gewinnung eines Ersatzes für *Gummi arabicum*, indem sie mit Kalkmilch oder verdünnter etwa 1procentiger Alkalilauge unter Druck gekocht, abgepresst, neutralisirt, entfärbt und die Lösung schliesslich concentrirt wird.

**Methacetin** ist ein neues Antipyreticum, welches einerseits zum Exalgin (s. d. Bd. X, pag. 691) in naher Beziehung steht (indem an die Stelle der Methylgruppe im Exalgin hier eine Oxymethylgruppe getreten ist) und andererseits das nächst niedere Homologe des Phenacetins ist. Seiner chemischen Constitution nach ist Methacetin Paraoxymethylacetanilid oder, auf Phenacetin bezogen, Paracetanisidin. Die Beziehungen dieser drei Antipyretica zu einander werden am besten durch die nachfolgenden Formeln verbildlicht:



Wie bei der Phenacetindarstellung das Phenetidid (s. Bd. VIII, pag. 138 und 140) den Angelpunkt des ganzen Verfahrens bildet, so beim Methacetin das Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , das nächst niedere Homologe des Phenetidids. In analoger Weise, wie beim Phenacetin beschrieben (Bd. VIII, pag. 138), wird Paranitrophenol durch Auflösen in Natronlauge in Paranitrophenolnatrium umgewandelt und dieses durch Erhitzen mit Chlormethyl in Nitranisol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , übergeführt; letzteres wird dann mittelst nascirenden Wasserstoffes in Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , übergeführt und dieses endlich durch Kochen mit Eisessig auf Methacetin verarbeitet, welches aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt wird.

Es bildet farb- und geruchlose, etwas salzig bitter schmeckende, glänzende Krystallblättchen oder ein krystallinisches Pulver; es löst sich in 530 Th. Wasser von 15° und in 12 Th. siedendem Wasser (B. FISCHER), ferner sehr leicht in Alkohol und Aceton, auch in Chloroform, sowie in Glycerin und fetten Oelen, namentlich beim Erwärmen; weniger leicht löslich ist es in Benzol, Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen; schwierig löst es sich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Aether. Es löst sich in gleichem Maasse in neutralen, wie in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten. Methacetin schmilzt bei 127° und siedet bei höherer Temperatur unzersetzt.

Als Homologes des Phenacetins theilt es mit diesem fast alle Reactionen, vornehmlich folgende:

Die Lösung von 0.1 Methacetin in 1 ccm concentrirter Salzsäure wird auf Zusatz von 3 ccm Wasser, 1 Tropfen Carbonsäure und etwas Chlorkalklösung zwiebelroth gefärbt. Ueberschuss von Ammoniak lässt eine tiefblaue Färbung entstehen, welche nach dem Uebersättigen mit Salzsäure wieder in Roth übergeht. Ausser dem verschiedenen Schmelzpunkt (Methacetin schmilzt bei 127°) und der grösseren Löslichkeit kann zur Unterscheidung zwischen Methacetin und Phenacetin nach

A. WELLER nur dienen, dass beim Kochen mit einer zur völligen Auflösung nicht hinreichenden Menge Wasser das Methacetin zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten wieder erstarrt, während das Phenacetin, auf gleiche Weise behandelt, nicht schmilzt, sondern fest und unverändert bleibt.

Zur Unterscheidung desselben von Phenacetin und Acetanilid führt E. RITSERT folgende Reactionen auf:

Uebergiesst man in einem trockenen Reagensröhrchen 0.1 Methacetin mit 1 cem kalter concentrirter Salzsäure, so erfolgt bei einigem Bewegen alsbald eine klare Lösung; Phenacetin auf gleiche Weise behandelt, bleibt als Krystallmasse ungelöst am Boden sitzen und löst sich auch nach längerem Schütteln nicht auf. Acetanilid löst sich zwar bei den angegebenen Mengenverhältnissen, scheidet sich aber, nachdem es gelöst ist, sofort wieder als HCl-Salz vollständig aus, welchen Uebergang man beim Bewegen des Reagensröhrchens sehr deutlich beobachten kann.

Lässt man in die Lösung des Methacetins einen Tropfen concentrirte Salpetersäure fallen, so dass derselbe auf den Boden des Reagensröhrchens sinkt und bewegt dann das Gläschen, um den Tropfen in der ganzen Flüssigkeit zu vertheilen, so färbt sich dieselbe braungelb, allmählig rothbraun werdend; die Phenacetinmischung wird, ebenso behandelt, erst nach einiger Zeit gelblich, nie rothbraun; die Acetanilidmischung bleibt stets farblos.

Während ferner die gekochten, wieder erkalteten und dann verdünnten Lösungen von Methacetin und Phenacetin durch einige Tropfen 3procentiger Chromsäurelösung blutroth gefärbt werden und Acetanilid gelb bleibt, tritt eine ganz andere Farbe auf, wenn man 0.1 der Stoffe mit 5—6 cem kalter concentrirter Salzsäure übergiesst und mehr Chromsäurelösung (15—20 Tropfen) rasch zugiesst und durchschüttelt. Methacetinlösung färbt sich sofort vollständig grünblau; Phenacetin bleibt einige Minuten rein gelb, um dann ebenfalls grün zu werden und Acetanilid nimmt erst nach mehreren Stunden die grüne Farbe an.

Mit Hilfe dieser letzten Reaction lassen sich nach RITSERT nicht nur die drei Körper von einander unterscheiden, sondern dieselbe gestattet auch, die Vermischung von Phenacetin und Methacetin nachzuweisen, denn sind Phenacetin nur geringe Mengen von Methacetin beigemischt, so färbt sich die Lösung sofort grünlich, während reine Phenacetinlösung einige Minuten rein gelb bleibt.

In 1procentiger Lösung soll das Methacetin die Zersetzung der Milch und die ammoniakalische Gährung des Harns aufheben. Durch Versuche an Kaninchen wurde eine die Temperatur herabsetzende Wirkung beobachtet.

MAHNERT, der das Methacetin auch in gegen 30 Fällen an fiebernden Kindern angewendete, will für Kinder die Dose von 0.3 g nicht überschritten wissen; auch ist die wiederholte Abgabe kleinerer Dosen weniger zu empfehlen als eine einmalige grössere; überhaupt ist das Methacetin mit Vorsicht anzuwenden.

Der Harn besitzt nach Gebrauch von Methacetin, ohne Zucker zu enthalten, stark reducirende Eigenschaften und gibt die Paraamidophenolreaction (in salzsaurer Lösung entsteht durch Chlorkalklösung eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht — LOSSEN).

Ganswindt.

**Methonal** ist das dem Sulfonal nächst höhere Homologe, was am besten die Formeln verbildlichen:



**Methose** ist inactive Lävulose oder Acrose, vergl. Zuckerarten, pag. 564.

**Methylacetanilid** = Exalgin (s. d. Bd. X, pag. 691).

**Methyläthyläther**, Methyläthylöxyd,  $\text{CH}_3 \rangle \text{C}_2\text{H}_5 \langle \text{O}$ , gehört zur Classe der gemischten Aether, in welcher zwei verschiedene einwerthige Alkylgruppen mit

einem Sauerstoffatom verkettet sind. Dieser gemischte Aether lässt sich auf verschiedene Weise gewinnen, am geeignetsten durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriummethylat:  $C_2H_5J + NaOCH_3 = NaJ + C_2H_5 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ , oder von Jodmethyl auf Natriumäthylat in äquivalenten Mengen. Die hierbei entwickelten Dämpfe werden zunächst durch verdünnte Natronlauge von  $15^\circ C.$ , dann durch ein Chlorcalciumrohr in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage geleitet.

Der Methyläthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruche, ungemein leicht flüchtig und ebenso leicht entzündbar; er siedet bereits bei  $11^\circ C.$ , ist also bei normaler Temperatur bereits ein Gas. Aus diesem Grunde muss er an einem kalten Ort, und zwar in druckfesten Gefässen aufbewahrt werden. Dies dürfte auch der Grund sein, warum der Methyläthyläther so selten verwendet wird.

Er ist besonders von RICHARDSON als Anästheticum empfohlen worden, welches ebenso sicher wirkt, wie Chloroform, ohne dessen unangenehme Nebenwirkungen zu zeigen.

Ganswindt.

**Methyläthyllessigsäure** ist eine der vier isomeren Valeriansäuren von der Formel  $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH \cdot COOH$ ; s. auch Baldriansäuren, Bd. X, pag. 624.

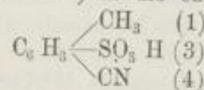
**Methylbenzoësauresulfinid**, Methylsaccharin. Durch Anwendung einer neuen (patentirten) Reactionsfolge zur Darstellung der von J. REMSEN und C. FAHLBERG entdeckten Sulfinide erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik das Methylsaccharin oder Methylbenzoësauresulfinid. Sie führt die bisher unbekannt aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfinide über.

Für den vorliegenden Fall wird folgendermaassen verfahren:

Paratoluidinmetasulfosäure

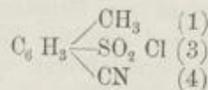


wird durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit wässriger cyankaliumhaltiger Kupfercyanürlösung (nach SANDMEYER) in die entsprechende Toluöleyansulfosäure



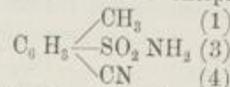
übergeführt.

Das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Kaliumsalz der vorstehend erwähnten Säure wird bei  $100-110^\circ$  völlig entwässert und mit Phosphorpentachlorid zusammen auf  $100^\circ$  erhitzt, wodurch das bei  $67^\circ$  schmelzende Toluöleyansulfochlorid

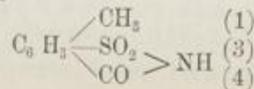


gebildet wird.

Die Ueberführung dieses letzteren in das entsprechende Toluöleyansulfamid



kann geschehen durch Einwirkung von wässrigem, alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat. Das durch Umkrystallisiren aus Pyridin gereinigte Toluöleyansulfamid wird in wässriger Natronlauge aufgelöst und die fast neutrale Lösung einige Stunden lang gekocht. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das Methylsaccharin



als weisses Krystallpulver aus; einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um dasselbe in farblosen glänzenden, bei 246° schmelzenden Prismen zu erhalten. Das Methylsaccharin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfinid (Saccharin) intensiv süss; das Methylsaccharin soll auch für dieselben Zwecke wie das Saccharin Verwendung finden.

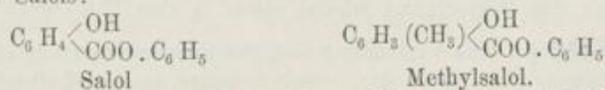
**Methylchlorid Richardson**, s. Compound Liquid, Bd. X, pag. 663.

**Methylenblau** (s. Bd. VI, pag. 677) findet in der Pharmacie, vorwiegend bei der Untersuchung des Sputums, und neuerdings auch in der Therapie immer mehr Aufnahme. Es ist ausgezeichnet durch seine grosse Affinität zu den Tuberkelbacillen, welche durch den Farbstoff intensiv gefärbt und so leicht nachgewiesen werden können. Neuerdings haben EHRlich und LEPPMANN das Methylenblau in Form subcutaner Injektionen als schmerzstillendes Mittel bei neuritischen Processen, rheumatischen Muskelaffectationen, Gelenkrheumatismus angewendet und damit ausserordentliche Erfolge erzielt (Deutsche med. Wochenschr.). Auch innerlich in Gelatinekapselform gegeben, in Dosen von 0.1—0.5, übt Methylenblau eine prompte analgetische Wirkung innerhalb 2 Stunden ohne schädliche Nebenwirkungen.

**Methylindolcarbonsäure** und **Methylindolessigsäure** sind beide von E. FISCHER und HESS dargestellt; erstere bildet weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer löslich sind; leichter löslich ist das Natriumsalz. 3.0 des Natriumsalzes bewirkten beim Menschen keine Beschwerden; der ausgeschiedene Harn ist bräunlich und wird beim Stehen schwarzbraun, lässt nur sehr langsam Zersetzung, nie Schimmelbildung erkennen. Mit Eisenchlorid gibt solcher Harn eine schön rothe, mit Salzsäure und Chlorkalk eine schön grüne Färbung. Die ähnlich wirkende Methylindolessigsäure ist voraussichtlich leichter und billiger zu beschaffen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

**Methylphenacetin**, s. Phenacetin (Nachtrag).

**Methylsalol**, p-Kresotinsäurephenylester, ist das nächst höhere Homologe des Salols:



Es wurde zuerst von GEBBER dargestellt und bildet farblose, bei 92° schmelzende, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche Nadeln, welche nach DEMME antirheumatisch wirken.

**Methylzahl** ist diejenige Zahl, welche, nach einem von BENEDIKT und GRÜSSNER veröffentlichten Verfahren, angibt, wie viel Milligramme Methyl 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. Die Methylzahl gewährt werthvolle Anhaltspunkte bei der Untersuchung der ätherischen Oele. Bei dieser Methode werden andere Alkyle (Aethyl, Propyl, Isopropyl) durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht, und es wird daher die gewonnene und gewogene Menge Jodsilber in allen Fällen auf Methyl umgerechnet.

0.2963 g Nelkenöl lieferten z. B. 0.3737 g Jodsilber. Multipliziert man mit dem Gewicht des Radikals Methyl (15) und dividirt durch das Molekulargewicht des Jodsilbers (235), so erhält man die dem Silberniederschlag äquivalente Methylmenge mit 0.02385 g oder auf 1 g Nelkenöl umgerechnet 0.0805 g. Somit hat dieses Nelkenöl die Methylzahl 80.5. Einer grossen Zahl von Oelen kommt keine Methylzahl zu, bei anderen wurden nur Spuren einer Silberjodid-Silbernitrat-Ausscheidung wahrgenommen. Durch hohe Methylzahlen zeichnen sich z. B. aus: Ol. Anisi (82.8), Ol. Caryophyllor. (86.9—88.8), Ol. Foeniculi (65.7), Ol. Gaultheriae artef. (89.4), Ol. Petroselinii (92.2). Niedrige Methylzahlen besitzen z. B.: Ol. Aurant. cort. (6.9), Ol. Bergamottae (6.6), Ol. Carvi (6.6), Ol. Lavandulae

(2.4) u. s. w. Es ist klar, dass nur alkoholfreie Oele zur Untersuchung kommen dürfen. Doch wird man mit Hilfe der Methoxylbestimmungsmethode den Alkoholgehalt solcher ätherischen Oele quantitativ bestimmen können, deren Methylzahl man kennt. Die Gegenwart schwefelhaltiger Oele gibt sich durch einen reichlichen schwarzen Niederschlag in der Silberlösung zu erkennen. In solchen Fällen liefert die bloße Wägung des gewaschenen Silberniederschlags keine direct verwertbaren Resultate. Oele, welche Aether höher zusammengesetzter Alkohole, wie des Butyl-, Amyl-, Hexylalkohols enthalten, sind daran kenntlich, dass sich die Flüssigkeit über dem Silberniederschlage auch nach mehrstündigem Erhitzen des Oeles mit Jodwasserstoffsäure nicht klärt, indem immer noch geringe Mengen Alkyljodide abdestilliren.

Die Methylzahl gibt bei einigen Oelen directe Anhaltspunkte über ihren Werth. Es lässt sich nämlich aus der Methylzahl berechnen:

1. Der Gehalt an Eugenol,  $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)OH$ , im Nelkenöl, Zimmtblätteröl und im Ceylon-Zimmtöl. Die Methylzahl 88.8 des Öl. Caryophyllor. entspricht 97 Procent Eugenolgehalt desselben.

2. Der Gehalt an Anethol,  $C_6H_4(C_2H_5)(OCH_3)$ , im Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl. So berechnet man aus der Methylzahl 82.8 des Öl. Anisi den Anetholgehalt auf 81.7 Procent.

**Metozin**, s. unter Antipyrin. Angeblich in Amerika gebräuchliches Synonym für Antipyrin.

**Mikroclysmata.** Die guten Erfolge von OIDTMANN'S Purgativ (s. d. Bd. VII, pag. 443) waren Veranlassung, dass vielseitig empfohlen wurde, geringe Mengen Glycerin unter Zusatz kleiner Dosen milder Drastica in Form von Klystieren anzuwenden und so leicht und beschwerdelos Stuhlentleerungen zu bewirken. Ein solches Miniaturklystier erhielt den Namen „Mikroclysmata“; zur Mitverwendung kamen besonders die Fluidextracte von Frangula, Rheum und Senna mit oder ohne Zusatz von etwas Seife. Bald zeigte es sich, dass Glycerin allein dieselbe Wirkung hervorbringt; 4—5 g Glycerin genügen für einen Erwachsenen, 2—3 g für Kinder. — Die später in Gebrauch gekommenen Glycerinsuppositorien (Bd. IX, pag. 550) haben das Mikroclysmata wieder etwas in den Hintergrund gedrängt.

**Millon's Base** ist eine Verbindung von der Zusammensetzung  $2HgO + NH_3$ . Sie stellt ein blassgelbes Pulver dar, welches weder an der Luft oder im Wasser, noch auch beim Kochen mit Wasser Ammoniak verliert; ebenso wird sie durch starke Basen kaum angegriffen. Die Verbindung ist als das Hydrat eines Mercurammoniumhydroxyds,  $NHg_2OH + H_2O$ , aufzufassen, welches das Hydratwasser beim Trocknen verliert. Verdünnte Salzsäure verwandelt die MILLON'sche Base in blassgelbes, unlösliches Mercurammonchloridhydrat,  $NHg_2Cl + H_2O$ ; das Wasser entweicht vollständig erst bei  $200^\circ$ , wobei das blassgelbe Chlorid,  $NHg_2Cl$ , zurückbleibt.

**Millon's Reagens auf aromatische Verbindungen.** Als bequemste Methode zur Herstellung gibt NICKEL an: 1 cem Quecksilber in 9 cem Salpetersäure (1.52) zu lösen und die Flüssigkeit mit der gleichen Raummengung Wasser zu verdünnen; die wirksamen Bestandtheile des Reagens sind die Nitrate beider Oxydationsstufen des Quecksilbers, sowie freie Salpetersäure. Bei längerer Aufbewahrung wird die Lösung unwirksam, kann jedoch durch Zusatz von Kaliumnitrit wieder brauchbar gemacht werden. In der Regel sind auf 1 cem der zu prüfenden Lösung 1—2 Tropfen des MILLON'schen Reagens anzuwenden, meist tritt bei  $60, 70$  oder  $100^\circ$  die Färbung am besten auf.

Die Rothfärbung durch MILLON's Reagens tritt immer mit aromatischen Verbindungen ein, die an einem Benzol- oder auch Naphtalinkerne eine Hydroxylgruppe (OH) oder auch die von ihr abgeleitete Methoxylgruppe (O—CH<sub>3</sub>) gebunden enthalten. Auch wenn neben der Hydroxylgruppe eine Aldehyd- oder Carboxyl-

gruppe oder eine Seitenkette an den Benzolkern tritt, auch selbst wenn in der Seitenkette Hydroxyl oder Amidogruppen vorhanden sind, tritt die Rothfärbung mit MILLON's Reagens ein. Ist jedoch dem Benzolkern eine Nitrogruppe oder noch eine zweite Hydroxylgruppe angelagert, so erzeugt MILLON's Reagens keine Rothfärbung mehr (z. B. Resorcin gelb, Pyrogallol braun, Hydrochinon orange). Ausnahmen bilden Tannin, welches eine allerdings bald vorübergehende, in der Hitze nicht beständige Rothfärbung gibt, sowie die eine Hydroxylgruppe und eine Methoxygruppe am Benzolkern enthaltenden Verbindungen: Guajakol (roth), Eugenol und Vanillin (violett).

**Millon's Reagens auf Salicylsäure.** Die MILLON'sche Probe auf minimale Mengen von Salicylsäure besteht darin, dass man zu der zu untersuchenden erhitzten Flüssigkeit eine 10procentige Lösung von Quecksilbernitrat in verdünnter Salpetersäure gibt; es entsteht eine intensiv rothe Färbung, die noch bei millionenfacher Verdünnung der Salicylsäure deutlich erkennbar sein soll. Ob diese Probe den Vorzug verdient vor der bekannten Reaction mit Eisenchlorid, „weil dessen Lösung selbst schon gefärbt und auch unbeständig ist“, wollen wir dahin gestellt sein lassen.

**Mohr's Salz** ist *Ferrum sulfuricum ammoniatum*.

**Molekulargewichtsbestimmung.** Nachdem bereits GAY-LUSSAC die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Dichten der Gase deren Atomgewicht proportional seien oder doch wenigstens in sehr einfachen Verhältnissen zu ihnen ständen, war es AVOGADRO vorbehalten, jenes kühne, vielumstrittene, aber bis heute unwiderlegte Gesetz aufzustellen, welches in dem Ausspruch gipfelt, dass die Molekulargewichte aller Stoffe im Gaszustande bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich grosse Räume erfüllen.

Ueber die verschiedenen Beziehungen zwischen Dampfdichte und Molekulargewicht, welche sich aus dem AVOGADRO'schen Gesetze folgerichtig ergeben, ist im Artikel Dampfdichte, Bd. III, pag. 393 ff. ausführlicher nachzulesen. Die Bestimmung der Dampfdichte ist somit eine der wichtigsten und unentbehrlichsten Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes eines Körpers, d. h. jener kleinsten relativen Menge, welche bei chemischen Reactionen sich betheiligt. Wo die Dampfdichtebestimmung irgend zulässig ist, bietet sie die bequemste und directeste Art, das Molekulargewicht zu bestimmen. Ueber die Ausführung der Bestimmung und die Verwerthung der dabei gewonnenen Resultate, s. den Artikel Dampfdichtebestimmung, Bd. III, pag. 395 ff.

Es sind aber lediglich die unzersetzt flüchtigen Körper, deren Molekulargewicht direct durch obige Methode auf physikalischem Wege gefunden werden kann. Bei allen nicht flüchtigen Körpern muss die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege stattfinden. Eine solche kann natürlich auch auf flüchtige Körper angewendet werden und hat angewendet werden müssen, um die durch die Dampfdichtebestimmung erhaltenen Resultate zu bestätigen. Erst die prägnante Uebereinstimmung der nach den beiden ganz verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate hat dazu beigetragen, dass das AVOGADRO'sche Gesetz sich heute bei den Chemikern einer allgemeinen Anerkennung erfreut.

Die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege ist eine indirecte; ihr hat die Erforschung der Molekularformel vorauszugehen und diese wiederum erfordert ein Studium der Constitution des zu bestimmenden Körpers und seiner Derivate.

Insbesondere sind es die verschiedenen Vorgänge der Substitution, welche zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden und hier wieder in erster Linie die Salzbildung zwischen Säuren und Basen. Analysirt man z. B. irgend ein essigsaures Salz, so findet man in demselben nur  $\frac{3}{4}$  der Wasserstoffmenge wieder, welche in der freien Essigsäure mit der gleichen Menge Kohlenstoff und Sauerstoff verbunden war, während an Stelle des vierten Viertels Wasserstoff Metall

getreten ist. Es müssen also mindestens 4 Atome H im Essigsäuremolekül enthalten sein. Da nun auf Grund der Elementaranalyse die einfachste chemische Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  wäre, so muss naturnothwendig, da das Essigsäuremolekül 4 Atom H enthält, die Formel verdoppelt werden und also lauten:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Die einfachste chemische empirische Formel wird aber aus dem Resultate der Elementaranalyse wie folgt gefunden. Analysirt man z. B. chemisch reines, geschmolzenes, wasserfreies Natriumacetat, so erhält man folgende Werthe:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 29.269 \\ \text{H} = 3.658 \\ \text{O} = 39.025 \\ \text{Na} = 28.048 \\ \hline 100.000 \end{array}$$

Dividirt man nun vorstehende Zahlen durch die dem betreffenden Element zugehörige bekannte Atomgewichtszahl, so gelangt man zu folgenden Werthen:

$$\begin{array}{l} \text{C} = \frac{29.269}{12} = 2.439 = 1.219 \times 2 = \text{C}_2 \\ \text{H} = \frac{3.658}{1} = 3.658 = 1.219 \times 3 = \text{H}_3 \\ \text{O} = \frac{39.025}{16} = 2.439 = 1.219 \times 2 = \text{O}_2 \\ \text{Na} = \frac{28.048}{23} = 1.219 = 1.219 \times 1 = \text{Na}_1 \end{array}$$

Wenden wir nun die gleiche Methode, wie sie für Essigsäure beschrieben, nunmehr für Milchsäure an, so erhalten wir aus der Analyse z. B. des Silbersalzes nach folgendem Zahlensysteme

$$\begin{array}{l} \text{C} = 18.275 \text{ od. } \frac{18.275}{12} = 1.523 = 0.508 \times 3 = \text{C}_3 \\ \text{H} = 2.538 = 2.538 = 0.508 \times 5 = \text{H}_5 \\ \text{Ag} = 54.822 \text{ od. } \frac{54.822}{108} = 0.508 = 0.508 \times 1 = \text{Ag}_1 \\ \text{O} = 24.368 \text{ od. } \frac{24.368}{16} = 1.523 = 0.508 \times 3 = \text{O}_3 \\ \hline 100.000 \end{array}$$

die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_3$ , während die Milchsäure selbst die einfachste Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  zeigt. Da nun aber aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, dass in demselben nur  $\frac{1}{6}$  der Wasserstoffmenge vorhanden ist, welche in der freien Milchsäure mit der gleichen Menge Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden war, so muss demnach die einfachste Formel als Molekularformel mindestens verdreifacht werden.

Es ist interessant, zu sehen, wie wir hier auf einem vollständig abweichenden Wege zu denselben Multiplen der einfachsten Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  gelangen, wie bei der Vergleichung der Dampfdichte derselben beiden Säuren (s. Bd. III, pag. 392); durch diese Thatsachen wird die Richtigkeit des AVOGADRO'schen Gesetzes bewiesen.

Bei der Erforschung des Molekulargewichtes der Säuren kommt aber noch die Frage in Betracht, ob dieselben einbasisch oder mehrbasisch sind. So lässt sich aus der Analyse der neutralen Salze einer zweibasischen Säure die wahrscheinlichste Molekularformel nicht mit Sicherheit erkennen; so würde z. B. aus der Analyse der Oxalsäure, wie auch des neutralen oxalsauren Kaliums als einfachste Formel  $\text{CHO}_2$  hervorgehen, während erst durch die Analyse des Monokaliumoxalats, sowie ferner des Natrium-Kaliumtartrats bewiesen wird, dass in der Oxalsäure, respective der Weinsäure mindestens 2 vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, dass die einfachste Formel als Molekularformel also mindestens zu verdoppeln ist. Bei der dreibasischen Phosphorsäure gibt z. B. das Dinatriumphosphat gleichfalls keinen directen Aufschluss über die wahrscheinlichste Molekularformel, während das Mononatriumphosphat und das Trinatriumphosphat direct auf die Molekularformel führen.

Ist die Molekularformel einer organischen Base zu ermitteln, so stellt man ein neutrales Salz mit einer Säure von bekanntem Molekulargewicht her und berechnet die Molekulargrösse aus der Säuremenge im Salze; am besten aber benutzt man dazu die Platindoppelsalze. Diese sind alle nach dem Schema  $PtCl_6 X_2$  zusammengesetzt, wobei X ein Atom der Base bedeutet; es genügt alsdann die einfache Bestimmung der Platinmenge, um sofort durch Rechnung die Molekulargrösse für die organische Base zu finden.

Bei indifferenten Körpern, welche keine Verbindungen mit Säuren und Basen bilden, muss man zur Ermittlung der kleinsten möglichen Molekularformel die Substitutionsproducte studiren. Von grösster Wichtigkeit sind hierbei die Halogensubstitutionsproducte. Dem Aethan käme der Analyse nach die einfachste Formel  $CH_3$  zu; lässt man dagegen Jod auf Aethan wirken, so erhält man unter Bildung von Jodwasserstoff ein Aethanderivat, in welchem nur der sechste Theil des Wasserstoffes durch J vertreten ist; das Aethan muss also mindestens 6 Atome Wasserstoff im Molekül enthalten und die Formel des Aethans ist daher in  $C_2H_6$  umzuwandeln; das Jodderivat ist das bekannte Aethyljodid,  $C_2H_5J$ .

Dem Benzol kommt nach der Analyse die einfachste Formel  $CH$  zu; lässt man aber Chlor darauf einwirken, so erhält man als erstes Derivat Monochlorbenzol, worin noch  $\frac{5}{6}$  des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffs vorhanden sind, während das letzte Sechstel durch Cl ersetzt ist. Das Benzol enthält also mindestens 6 Atome Chlor im Molekül und die Formel ist daher zu versechsfachen:  $C_6H_6$ . Aus den gleichen Gründen muss die Molekularformel des Diphenyls mindestens  $C_{12}H_{10}$  sein, weil daraus eine Bromverbindung von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9Br$  erhalten werden kann.

Von gleicher Wichtigkeit sind für die Erkenntniss der Molekularformeln die Producte der Substitution durch zusammengesetzte Radikale und, wo angänglich, auch die der Substitution des Wasserstoffs durch Metalle. Substitutionsproducte dieser Art führten z. B. zu der Erkenntniss, dass die noch vor 25 Jahren allgemein anerkannte chemische Formel des Wassers  $HO$  nicht richtig ist.

Aus den Analysenresultaten ergibt sich zweifellos, dass das Wasser zusammengesetzt ist aus 1 Gewichtsth. Wasserstoff und 8 Gewichtsth. Sauerstoff. Man hielt sich für berechtigt, das Wasser als denkbar einfachste Verbindung, nämlich von je 1 Atom Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten; man gab ihm daher die Formel  $HO$  und das Verbindungsgewicht 9. Erst das spätere Studium gewisser Substitutionsproducte hat zu der Erkenntniss geführt, dass im Molekül des Wassers mindestens zwei Wasserstoffatome enthalten sein müssen.

Lässt man z. B. nach den alten stöchiometrischen Verbindungsgewichten Natrium (23) in einer Stickstoffatmosphäre auf Wasser (9) wirken, so wird nur die Hälfte des Natriummetalls zur Wasserersetzung verwendet; die zweite Hälfte bleibt intact. Lässt man dagegen auf 23 Th. Na 18 Th. Wasser wirken, so wird das gesammte Metall zur Wasserersetzung gebraucht; von den in 18 Th. enthaltenen 2 Gewichtsth. Wasserstoff wird aber nur 1 Th. als Wasserstoff abgeschieden; der zweite findet sich, an Sauerstoff gebunden, im Reactionsproducte Natriumhydroxyd.

Stellt man Wasser synthetisch dar, indem man molekulare Mengen Aethylalkohol (46 Th.) und Jodwasserstoff (128 Th.) aufeinander wirken lässt, so erfordert das neben Jodäthyl sich bildende Wasser zu seiner Bildung sowohl das Wasserstoffatom im Jodwasserstoffmolekül, als auch das im Aethylalkohol enthaltene einzelne, nicht in Form von Aethyl an Kohlenstoff gebundene, Wasserstoffatom. Aus dieser Bildungsweise geht hervor, dass das Wassermolekül mindestens zwei Wasserstoffatome enthalten muss. Tritt unter gegebenen Verhältnissen die reciproke Reaction ein, so wird das Wassermolekül gespalten und die Hälfte des Wasserstoffs tritt mit dem Jod des Jodäthyls zu Jodwasserstoff zusammen, während die zweite Hälfte mit dem Sauerstoffatom des Wassers und der Aethylgruppe des Jodäthyls zu Aethylalkohol zusammentritt. So oft wir nun auch durch

Reactionen aller Art das Wassermolekül spalten, keine dieser Reactionen lässt erkennen, dass im Wassermolekül weniger als die Hälfte des Wasserstoffs für sich substituirt werden kann.

Waren wir daher früher genöthigt, nicht weniger als 2 Wasserstoffatome im Wassermolekül anzunehmen, so gestattet uns die letzte Thatsache die Annahme, dass auch nicht mehr als zwei Wasserstoffatome darin vorhanden seien. Demnach muss die Formel  $H_2O$  als die wahrscheinlichste Molekularformel für Wasser gelten. Da nun aber das Wasser aus 1 Gewichtsth. (2 Atome) Wasserstoff und 8 Gewichtsth. (1 Atom) Sauerstoff besteht und das Atomgewicht des Wassers = 1 angenommen wird, so muss als das wahrscheinlichste Molekulargewicht des Wassers die Zahl 18 gelten,

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Gewichtsth. H (= 2 H) = 2} \\ 8 \quad \quad \quad \text{O = } 8 \times 2 = 16; \end{array}$$

dass diese Zahl 18 in der That die richtige ist, bestätigt uns die Dampfdichte des Wassers; diese ist, auf Luft bezogen, = 0.625. Multipliciren wir diese Zahl mit dem für alle Gase constanten unabänderlichen Reductionsfactor 28.87 (s. Dampfdichte, Bd. III, pag. 393), so gelangen wir zur Zahl 18.04375.

Dieses eine Beispiel zeigt zur Genüge, dass es möglich ist, auf chemischem Wege zum Molekulargewicht zu kommen, sie zeigt aber zugleich, welches Beobachtungsmaterial zusammengetragen werden muss und welche Schwierigkeiten zu überwinden sind, ehe man zu der wahrscheinlichsten Molekularformel gelangt. In gleicher Weise, wie vorhin beim Wasser, gelangt man z. B. beim Benzol zum Molekulargewicht 78. Die Analyse des Benzols ergibt, dass auf je 1 Gewichtsth. Wasserstoff 12 Gewichtsth. Kohlenstoff kommen. Da wir aber aus den Substitutionsproducten (s. oben) wissen, dass im Benzol mindestens 6 Wasserstoffatome = 6 vorhanden sind, so muss das Molekulargewicht des Benzols  $13 \times 6 = 78$  sein, was wiederum durch die Dampfdichte bestätigt wird. Diese ist nämlich, auf Luft bezogen, = 2.675; mit dem Reductionsfactor 28.87 multiplicirt, erhalten wir  $2.675 \times 28.87 = 77.22725$ , wodurch die Richtigkeit genügend bestätigt ist.

Nach dieser Erläuterung wird es sofort einleuchten, dass man die Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte als die einfachere und directe in allen jenen Fällen vorzieht, wo es die physikalische und chemische Natur des Körpers überhaupt gestattet, d. h. dass der betreffende Körper sich in Dampfform überführen lässt, und dass der Dampf in höherer Temperatur keiner Dissociation oder Zersetzung unterworfen ist.

Für eine grosse Anzahl Verbindungen, namentlich in der organischen Chemie, wo man durch die Strukturformeln, die Derivate und die bekannten Beziehungen und Analogien unterstützt wird, gelingt es, auch auf rein chemischem Wege die Molekulargewichte mit Sicherheit festzustellen; in anderen Fällen vermag man aus genetischen Beziehungen (Substitutionsvorgänge, Additionsvorgänge, Regelmässigkeit der homologen Reihen u. dergl.) Schlüsse auf das Molekulargewicht zu ziehen; dieselben setzen jedoch genaue Kenntniss der Reactionsvorgänge, wie der Eigenschaften der Reactionsproducte voraus. Derartige Schlüsse sind aber immer mit einer gewissen Reserve aufzufassen, können jedoch sehr wohl zur Controle der durch die Dampfdichtebestimmung gewonnenen Resultate dienen. In der anorganischen Chemie dagegen, wo diese vielfachen genetischen Beziehungen, die Analogien und Homologien so gut wie gänzlich fehlen, ist die Bestimmung des Molekulargewichtes wesentlich erschwert, zumal ein grosser Theil dieser Körper auch für die Dampfdichtebestimmung ungeeignet ist.

Als vermittelndes Glied zwischen organischen und anorganischen Körpern erscheinen hier die metallorganischen Verbindungen, jene Alkylverbindungen einzelner Metalle, welche unzersetzt flüchtig sind und also wenigstens eine Dampfdichtebestimmung gestatten.

Die Ermittlung der Dampfdichten dieser metallorganischen Verbindungen hat dazu geführt, die Molekulargewichte derselben zu bestimmen und also, da die

Molekulargewichte der organischen Radikale bekannt sind, eine indirecte Molekulargewichtsbestimmung einiger Metalle gestattet. Bei den Metallen selbst ist eine Dampfdichtebestimmung nur in sehr beschränkter Zahl möglich (z. B. Quecksilber, Cadmium); mit Hilfe der metallorganischen Verbindungen ist es möglich geworden, auch die Molekulargewichte des Arsens, Antimons, von Kalium, Natrium, Zink, Blei, Aluminium, Germanium zu bestimmen.

Bei allen jenen Metallen aber, von welchen es bisher nicht gelungen ist, sie in organische Verbindungen einzuführen, blieb einzig die chemische Molekulargewichtsbestimmung übrig. Da einer solchen aber beträchtliche Schwierigkeiten überall im Wege stehen und da die erzielten Resultate immer nur bis zu einer gewissen Wahrscheinlichkeitsgrenze führen und schliesslich eine Controle durch die Dampfdichte ausgeschlossen ist, sowie endlich der Mangel genetischer Beziehungen und homologer Reihen gewisse Voraussetzungen anzunehmen und Schlüsse zu ziehen nicht gestattet, so ist man in neuerer Zeit bestrebt gewesen, auch für nicht flüchtige Körper eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege ausfindig zu machen.

Es ist das grosse Verdienst **RAOULT's**, wenn auch nicht die Ausführung, so doch die Grundlage der Methode für eine derartige physikalische Molekulargewichtsbestimmung gefunden zu haben. Diese Methode beruht darauf, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur eines Lösungsmittels durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelösten Körpers zu messen und aus dieser Grösse, welche nach **DE COPPET & RAOULT** eine Function des Molekulargewichtes der zugesetzten Substanz ist, auf dieses selbst zu schliessen. **VICTOR MEYER** bezeichnet die Erfindung **RAOULT's** (Berl. Berichte. 1888) als classisch und nennt sie „die bedeutungsvollste Bereicherung, die der Vorrath an physikalischen Hilfsmitteln, über den die chemische Forschung verfügt, seit der Entdeckung der **DULONG-PETIT's**chen Methode der Atomgewichtsbestimmung gefunden hat“.

**AUWERS** hat auf Grund der **RAOULT's**chen Methode einen einfachen Apparat construirt, welcher gestattet, Molekulargewichtsbestimmungen nicht flüchtiger organischer Verbindungen bei Zimmertemperatur mit einer für die Zwecke der chemischen Forschung ausreichenden Genauigkeit vorzunehmen; er empfiehlt als Lösungsmittel, wenn irgend angängig, Eisessig anzuwenden. Auf Grund einer Anzahl von Molekulargewichtsbestimmungen nach der **RAOULT's**chen Methode kommt **AUWERS** zu dem Schluss, dass dieselbe allerdings nicht gestattet, zwischen zwei nahe bei einander liegenden Formeln zu entscheiden, dass sie aber in vielen Fällen, in denen eine Dampfdichtebestimmung unmöglich ist, als einziges übrig bleibendes Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse gute Dienste leisten wird, wenn es sich darum handelt, zwischen irgend einer Formel oder einem Multiplen derselben zu entscheiden.

Die Methode ist in ihrer Ausführung nicht ohne Schwierigkeiten, und so mag es kommen, dass sowohl **PICKERING**, wie auch **ARMSTRONG** (Chem.-Ztg. 1889, 985) vor allzu sanguinischer Auffassung warnen und ihr eine allgemeine Anwendbarkeit nicht zuerkennen wollen. Auch **PATERNO** will keine günstigen Resultate erhalten haben. **SABANEJEV** hat jedoch gezeigt, dass **PATERNO** mit zu concentrirten Lösungen gearbeitet hat; Verfasser empfiehlt daher (Chem.-Ztg. Rep. 1890, 124) die Anwendung der **RAOULT's**chen Methode auch auf colloidale Substanzen; er hat bei dieser Gelegenheit nicht allein Eisessig, sondern selbst Wasser als Lösungsmittel mit Erfolg in Anwendung gebracht. Dass übrigens Eisessig keineswegs das einzig mögliche Lösungsmittel zu sein braucht, geht aus einer Mittheilung von **EYKMAN** (Pharm. Centralh. 29, 494) hervor, welcher zur Ausführung der **RAOULT's**chen Methode Phenol angewendet hat, welches den Vorzug einer grösseren Molekulardepression und eines über der Tagestemperatur liegenden Schmelzpunktes hat, so dass Bestimmungen ohne Anwendung von Eiswasser vorgenommen werden können. Der von **EYKMAN** angewendete Apparat besteht aus einem kleinen, etwa 10 cem fassenden Kölbchen mit in den Hals eingeschliffenem kleinem Thermometer

(Fig. 82). Letzteres muss bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel von  $17-12^{\circ}$ , bei Verwendung von Phenol von  $39-34^{\circ}$  in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilt sein. Zur Ausführung wird zunächst mit dem Apparat der Gefrierpunkt der Essigsäure oder des Phenols bestimmt (wobei die zweite Decimale durch Schätzung bestimmt wird); dann werden in dem Kölbchen 0.002—0.003 Grammmolekül der Substanz und ferner 6—8 g Phenol eingewogen und nach Einsetzen des Thermometers zur Krystallisation gebracht, dann durch Hin- und Herbewegen über einer kleinen Flamme soweit aufgethaut, bis nur noch wenige Kryställchen in der Flüssigkeit schwimmen, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nur wenig höher wird, als der Gefrierpunkt des Gemisches. Durch Hin- und Herschwenken des Apparates, welchen man bequem beim Halse anfassen kann, wird der Inhalt sanft geschüttelt; die Temperatur geht zuerst einige Zehntelgrade herab unter den wahren Gefrierpunkt und beginnt dann zu steigen, wobei man den Maximumstand sichert. Durch Wiederaufthauen etc. kann die Bestimmung öfters wiederholt werden, was nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Für Essigsäure wird die anfängliche Krystallisation, wenn sie nicht ohne Weiteres erfolgt, durch Einstellen in ein Kältegemisch hervorgerufen.

Man gelangt nach dieser Methode also direct zur Molekulardepression. Diese Grösse ist nach COPPET & RAOULT eine „Function des Molekulargewichtes der zugesetzten Substanz“ und bildet die Grundlage, von der aus man auf Grund einer complicirten, hier nicht näher auszuführenden Rechnung zum Molekulargewicht gelangt.

Uebrigens gibt auch EYKMANN zu, dass er nicht in allen Fällen, und zwar sowohl mit Essigsäure, wie mit Phenol, eine der theoretischen Molekulardepression (nach VAN T'HOFF) nahe kommende Zahl, sondern in manchen Fällen eine zu hohe, bei Nareefn sogar die doppelte Zahl erhalten habe.

Auf dem RAOULT'schen Principe beruht auch die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruck-Erniedrigung nach BECKMANN. Diese Methode beruht im Wesentlichen auf der Bestimmung der Siedepunktdifferenz zwischen dem reinen Lösungsmittel und der Lösung. Der von BECKMANN dazu angewendete Apparat ist so construiert, dass er eine Beeinflussung der Siedepunkte durch Stossen der Flüssigkeit und durch Wärmeströmung möglichst vermeidet. Die Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Diese Methode ist (nach Chem.-Ztg. 1889, 1306) geeignet, um über Polymerie oder Nichtpolymerie eines Körpers zu entscheiden; nur bei ganz leicht flüchtigen Substanzen lässt sie sich schwer anwenden.

Noch einen Schritt weiter geht WILEY mit seiner Molekulargewichtsbestimmung gewisser Stoffe mittelst der Siedepunkte ihrer Lösungen. Verfasser berechnet (Chem. News durch Chem.-Ztg. Rep. 1889, 313) das Molekulargewicht des im Wasser gelösten Körpers aus der Siedepunktdifferenz zwischen Wasser und Lösung.

Als Apparat diente eine mit Rückflusskühler versehene 200 ccm-Flasche. Das Thermometer war in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilt und gestattete beim Ablesen mittelst des Kathetometers leicht die Abschätzung von  $0.02^{\circ}$ . Die Thermometerkugel befand sich in der Mitte der Flüssigkeit, deren Volum stets 150 ccm betrug. Die Kugel wurde, um sie vor dem Einflusse der Dampfblasen zu schützen, mit einer doppelten Lage feiner Kupferfolie bedeckt.

Zur Ermittlung des erforderlichen Factors diente Chlornatrium, von welchem 4.5 g auf 150 ccm (auf 100 ccm also 3 g) Wasser genommen wurden. Der Siedepunkt des Wassers wurde zu  $99.47^{\circ}$ , der der Chlornatriumlösung zu  $99.93^{\circ}$  ermittelt. Hiernach ist die Temperatursteigerung für 1 g pro 100 Substanz =  $\frac{99.93-99.47}{3} = 0.1533^{\circ}$ . Das Molekulargewicht des Chlornatriums ist 58.5, der

Fig. 82.



betreffende Factor also  $0.1533 \cdot 58.5 = 8.968$ . Unter Benutzung dieses Factors und Verwendung von stets 150 ccm Wasser wurden folgende Resultate erhalten:

Substanz	Ange- wandte Mengen in Gramm	Tempe- ratur des siedenden Wassers	Siedepunkt der Lösung	Berechnet. Molekular- gewicht	Theoret. Molekular- gewicht
Kaliumchlorid . . . . .	6.0	99.50	99.85	76.91	74.5
" bromid . . . . .	6.0	99.50	99.79	123.7	119.0
" jodid . . . . .	9.0	99.50	99.83	163.1	166.0
" nitrat . . . . .	6.0	99.50	99.83	108.7	101.0
" bichromat . . . . .	18.0	99.50	99.88	283.2	295.0
Natriumnitrat . . . . .	6.0	99.44	99.86	85.4	85.0
Rohrzucker . . . . .	20.0	99.50	99.70	643.2	342.0
Oxalsäure . . . . .	6.0	99.50	99.70	179.4	90.0

Bei Prüfung einer grossen Reihe krystallwasserhaltiger Körper entsprach das gefundene Molekulargewicht weder demjenigen der wasserhaltigen, noch der wasserfreien Substanz. Dies scheint dafür zu sprechen, dass Körper, welche Krystallwasser enthalten, in Lösung in einer modificirten Form zu existiren scheinen. Auffallend ist weiter, dass für die beiden untersuchten organischen Stoffe, bei Benutzung des für Chlornatrium gefundenen Factors, das berechnete Molekulargewicht etwa das Doppelte des gewöhnlich angenommenen beträgt.

Auch aus den Beziehungen zwischen anderen Molekulargewichtsfractionen kann man zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelangen. Wie PH. A. GUYE (Compt. rend. 1890, durch Chem.-Ztg. Rep. 1890, 196) gezeigt hat, kann man die Grösse des Molekulargewichtes eines Körpers im kritischen Punkte mittelst der Relation  $M = 1.8 \frac{x}{R}$  bestimmen, worin M das Molekulargewicht, x der kritische Coefficient (oder das Verhältniss der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Drucke) und R das durch die Formel von LORENTZ und LORENZ gegebene specifische Brechungsvermögen ist. Verfasser hat weiter gezeigt, dass der kritische Coefficient einer Verbindung gleich der Summe der kritischen Coefficienten der Atome ist. Letztere sind z. B. für 1 Atom C = 1.35, für 1 Atom H = 0.57 und für eine dreifache Bindung zwischen 2 Atomen C = 1.03; mithin hat man für Acetylen:  $2 \cdot 1.35 + 2 \cdot 0.57 + 1.03 = 4.9$ . Der durch den Versuch gefundene Werth ist  $310 : 68 = 4.6$  (ANSDELL). Die berechneten Werthe sind also, wie auch nachfolgende Beispiele zeigen, hinreichend genau, um zwischen den verschiedenen Vielfachen einer Formel dasjenige ermitteln zu können, welches der wahren Molekulargrösse eines Körpers im kritischen Punkte entspricht:

	x berechnet	x beobachtet
Methan . . . . .	3.6	3.5
Monomethylamin . . . . .	5.8	5.9
Aethylchlorid . . . . .	8.8	8.4

Verfasser suchte die Resultate auch auf Gemische anzuwenden und gelangte zu folgendem Schlusse: Der kritische Coefficient eines von mehreren verschiedenen Molekülen gebildeten Gemisches ist sehr annähernd gleich dem mittleren kritischen Coefficienten des molekularen Gemisches. Versuche von VAN DER WAALS, sowie von RAMSAY und YOUNG bestätigen diese Regel. Beispielsweise berechnet sich für ein Gemisch aus 45 Vol. CO<sub>2</sub>, 4 Vol. N<sub>2</sub> und 1 Vol. O<sub>2</sub> der kritische Coefficient aus den Atomcoefficienten zu 4.0, aus den kritischen Coefficienten der das Gemisch bildenden Gase zu 3.9, während sich aus dem Versuche der Werth  $298 : 77.5 = 3.8$  ergibt. Die berechneten Werthe nähern sich den beobachteten stets hinreichend genau, um entscheiden zu können, ob unter bestimmten Bedingungen eine Verbindung oder ein Gemisch von Körpern vorliegt. Der kritische Coefficient des Phosphoniumchlorides z. B., wie er sich aus den kritischen Coefficienten der Atome berechnet, ist = 8.6, während VAN T'HOFF experimentell

323.5 : 80 = 4.0 fand. Hieraus kann man schliessen, dass das Phosphoninmehlorid, welches nach OGIER unter Druck und bei niedrigen Temperaturen beständig ist, sich im kritischen Punkte völlig in  $\text{PH}_3$  und  $\text{HCl}$  zersetzt hat. Thatsächlich ist der berechnete kritische Coëfficient dieses Gemisches  $8.6 : 2 = 4.3$ .

Das Verfahren von GUYE gestattet die Bestimmung der Molekulargrösse eines Körpers in Dampfform, in verdünnten Lösungen und im kritischen Punkte. Es erlaubt weiter einen Schluss darüber, ob Zersetzung oder Condensation stattfand oder nicht.

Der neueste, auf der RAOULT'schen Idee beruhende Vorschlag zur Molekulargewichtsbestimmung ist von NERNST gemacht worden und beruht auf der Gefrierpunkt-Erniedrigung oder -Erhöhung eines Gemisches aus Wasser und Aether. Kühlt man nämlich ein Gemisch von Aether und Wasser ab, so gefriert letzteres bei einer Temperatur, die der Menge des im Wasser gelösten Aethers entspricht. Sind in Aether andere, in Wasser wenig lösliche Körper aufgelöst, so nimmt die Löslichkeit des Aethers in Wasser ab und der Gefrierpunkt des letzteren steigt. Die Grösse der Gefrierpunkterhöhung hängt vom Molekulargewicht des gelösten Körpers ab; von der Gefrierpunktdifferenz gelangt man mit Hilfe eines constanten Reductions-Coëfficienten durch Rechnung zum Molekulargewicht. — Bei der NERNST'schen Methode kann statt des Aethers auch Essigsäure-Aethylester verwendet werden.

Es erübrigt jetzt noch, die sogenannte plasmolytische Methode von DE VRIES zu erwähnen, welche auf dem Gesetz der isotonischen Coëfficienten beruht; sie gestattet die Bestimmung des Molekulargewichts aller Substanzen, deren wässrige Lösungen in vegetabilischen Zellen die Erscheinung der Plasmolyse hervorzurufen vermögen. Stellt man nämlich isotonische Concentrationen oder gleiche osmotische Stärke des zu untersuchenden Körpers und eines Körpers derselben Gruppe von bekanntem Molekulargewicht her, so enthalten diese Lösungen im Liter ungefähr die gleiche Anzahl Moleküle gelöst.

Für die Raffinose sind z. B. 3 Formeln aufgestellt:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$  (BERTHELOT und RITTHAUSEN),  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 5\text{H}_2\text{O}$  (LOISEAU und SCHEIBLER),  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_{32} + 10\text{H}_2\text{O}$  (TOLLENS und RISCBIET). Die diesen Formeln entsprechenden Molekulargewichte sind 396, 594 und 1188. Verfasser bestimmte nun die osmotische Kraft verdünnter Lösungen von Raffinose und Rohrzucker, wobei als Indicator der Anfang der Plasmolyse in den violetten Zellen der Epidermis der Mittelrippe des Blattes von *Tradescantia discolor* diente. Er ermittelte die molekulare Concentration der Rohrzuckerlösung von derselben osmotischen Kraft wie die des cellularen Saftes dieser Blätter und die isotonische Concentration der Raffinose. Es zeigte sich, dass eine Lösung von 5.957 Procent krystallisirter Raffinose isotonisch ist mit einer Lösung von 0.1 Molekül Rohrzucker. Dieselbe enthält also gleichfalls ungefähr 0.1 Molekül Raffinose pro 1l. Das Molekulargewicht der Raffinose würde also sehr annähernd 595.7 sein. Die Bestimmung der osmotischen Kraft der Raffinose entscheidet also zu Gunsten der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 5\text{H}_2\text{O}$  (Compt. rend. 1888, 106, 751, durch Chem.-Ztg. Rep. 1888, 89).

Ist die letzte Methode auch nur auf eine beschränkte Anzahl von Körpern anwendbar, so zeigt sie doch, dass man die verschiedensten physikalischen Eigenschaften der Körper zur Ermittlung ihres Molekulargewichtes heranziehen kann. Es ist daher auch wahrscheinlich, dass sich noch einfachere Methoden werden finden lassen, zumal doch eine jede Eigenschaft eines Körpers als zur Molekularfunction in bestimmten Beziehungen stehend aufgefasst werden muss. Es wird möglich werden, aus jeder Eigenschaft eines Körpers, wenn man dieselbe bestimmten Aenderungen unter einheitlichen Versuchsbedingungen unterwirft, eine Grösse zu finden, welche unter Hinzuziehung eines für die betreffenden Versuchsbedingungen allgemeinen, unabänderlichen Factors direct zum Molekulargewicht führt. Dieser unabänderliche Factor ist z. B. bei der Dampfdichte 28.87, beim Lösungssiedepunkt 8.968, beim kritischen Punkte 1.8.

Ein solcher Factor wird sich auch für neuere Eigenschaftsdifferenzen finden lassen. Diese Vorgänge lassen sich schliesslich in das nachfolgende Gesetz zusammenfassen:

Jede Eigenschaftsdifferenz eines Körpers zwischen einem bestimmten normalen und einem durch einheitliche Versuchsbedingungen modificirten Zustande bildet eine als Molekularfunction aufzufassende Grösse, welche durch Multiplication mit dem für die betreffende Methode ermittelten unabänderlichen Reductionsfactor direct das Molekulargewicht ergibt.

Ganswindt.

**Molukkabohnen** sind die Samen von *Guilandina Bonducella*, einer in Neusüdwesten einheimischen Caesalpiniaee, welche auch an den vom Golfstrom bestrichenen Küsten Schottlands cultivirt wird. Dieselben sind in Indien bei Wechselfieber als Tonicum hoch geschätzt. Auf Amboina werden sie als Wurmmittel gebraucht.

**Monobromphenol**,  $C_6H_4Br.OH$ , unangenehm riechendes, bei 194—195° siedendes Oel.

**Monobromphenylacetamid**,  $C_6H_4Br.NH_2.C_2H_3O$ , bildet kleine weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 165°. Es soll die sedative Wirkung des Kaliumbromids mit den antifebrilen des Acetanilids verbinden.

$\beta$ -**Monochlornaphtalin**,  $C_{10}H_7Cl$ , bildet (nach E. MERCK) voluminöse, perlmutterglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei circa 56° liegt.

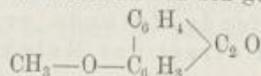
$\alpha$ -**Mononitronaphtalin**,  $C_{10}H_7.NO_2$ . Gelbe, glänzende Nadeln, löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 57° C. (E. MERCK, Bericht, 1891).

**Morada**, China Morada, ist die Rinde von *Pogonopus febrifugus Benth. et Hook.*, welche in Bolivia und im Norden der Argentinischen Republik gleich der Chinarinde geschätzt wird und 1888 als falsche Chinarinde nach Europa kam. ARATI und CANZONERI fanden in ihr ein Alkaloid, eine fluorescirende Substanz und Tannin. Das Moradein benannte Alkaloid ist noch nicht näher untersucht. Das in wässrigen Lösungen blau, in alkoholischen Lösungen bläulichgelb fluorescirende Moradin hat Aehnlichkeit mit dem Scopoletin, aber wahrscheinlich die Formel  $C_{16}H_{14}O_6$ . Es krystallisirt leicht aus Alkohol, schmilzt bei 201°, ohne sich zu verflüchtigen, und hat die Eigenschaften einer Säure (Gaz. chim. Ital. XVIII, 1889). Zweifelloos werden in Südamerika auch andere fieberwidrige Rinden „Morada“ genannt.

**Moradein und Moradin**. In neuerer Zeit wird unter dem Namen *Cascarilla Morada* oder *China Morada* aus den nördlichen Provinzen der Argentinischen Republik und einigen Theilen Bolivias eine Rinde ausgeführt, welche in 2—6 cm langen, 2—3 cm breiten und 1—4 cm dicken Stücken in den Handel kommt. Aussen ist sie runzelig, weissgelb bis rosenroth, nach längerem Liegen an der Luft purpurfarben, innen runzelig und schmutzigweiss. Sie ist von herbem, bitterem Geschmack, geruchlos. Wässrige und alkoholische Auszüge zeigen Fluorescenz. Diese Erscheinung wird auf die Anwesenheit eines Körpers, des Moradins von der wahrscheinlichen Formel  $C_{16}H_{14}O_6$ , zurückgeführt, welcher Aehnlichkeit mit dem Scopoletin besitzt. Ausserdem soll die Rinde ein Alkaloid, Moradein, enthalten. In Argentinien ist die Rinde einer Cinchonee unter dem gleichen Namen in Gebrauch.

**Morphin**. L. KNORR hat die von v. GERICHTEN über die Constitution des Morphins begonnenen Arbeiten fortgesetzt und darüber in den Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 181 Mittheilungen gemacht. Die Arbeiten von GRIMAU, HESSE, v. GERICHTEN und SCHRÖTTER stellen es ausser Zweifel, dass der Stickstoff im Morphin als Glied eines ringförmig verketteten Atomcomplexes enthalten ist. Die Methode der erschöpfenden Methylierung führte diese Forscher beim Morphin zu ähnlichen Resultaten, wie sie von A. W. v. HOFMANN beim Piperidin und Coniin erhalten worden sind. Das Methylmorphinjodmethylat lässt sich schon durch Kochen mit Natronlauge in das Methylmorphimethin überführen, dessen

Entstehung dem von A. W. v. HOFMANN beobachteten Uebergange des Dimethylpiperilammoniumhydroxyds in Dimethylpiperidin entspricht. In gleicher Weise, wie sich das Dimethylpiperidinmethylhydroxyd weiter in Trimethylamin und Piperilen spalten lässt, so konnten v. GERICHTEN und SCHRÖTTER auch das Methylmorphiäthiummethylhydroxyd in Aminbasen und einen stickstofffreien Körper zerlegen, der sich als Phenanthrenderivat zu erkennen gab, und welchem von den genannten Forschern die Formel:



zugeschrieben wird. Die Bildung von Phenanthrenderivaten beobachteten später O. FISCHER und v. GERICHTEN auch bei der Spaltung des Morphimetins und Methylmorphimetins mit Essigsäureanhydrid. Sie gewannen z. B. aus dem Methylmorphimetin das Acetylderivat eines Oxymethoxyphenanthrens nebst basischen Spaltungsproducten, die von ihnen nicht näher studirt wurden. KNORR hat sich bemüht, die Natur der letzteren zu erforschen, da sich somit die Frage entscheiden lassen musste, ob der Stickstoff des Morphins methylirt ist oder nicht. KNORR hat bei der Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds durch Wärme nur Trimethylamin, bei der Zersetzung des Methylmorphimetins mit Essigsäureanhydrid ausschliesslich Dimethylamin als flüchtige, basische Spaltungsproducte nachweisen können. Hieraus hat KNORR gefolgert, dass von den drei Kohlenstoffatomen des Morphins eines als Methyl an den Stickstoff gebunden ist, dass das Morphin demnach keinen Pyridinkern enthalten kann. Ueber die jetzt als wichtigste Aufgabe zu betrachtende Frage nach der Form, in welcher die zwei noch räthselhaften Kohlenstoffatome bei den obigen Spaltungsprocessen abgelöst werden, sowie über die Bindungsverhältnisse des dritten indifferenten Sauerstoffatoms im Morphin liegt eine weitere Auskunft bisher nicht vor.

H. THOMS.

**Morphinum anisicum** ist nach MERCK ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht, in Weingeist schwerer lösliches Pulver.

**Morphinum saccharanicum** s. Saccharinalkaloide, Bd. VIII, pag. 655.

**Moschus, künstlicher**, ist ein organisch-chemisches Präparat, welches ausser seinem Geruch nichts mit dem natürlichen Moschus gemein hat. Zur Darstellung desselben ist BAUR in Gispersleben ein Patent ertheilt worden: Toluol und Butylchlorid werden unter Zusatz von Aluminiumchlorid in geeigneter Weise erhitzt, das Reactionsgemisch mit überhitztem Wasserdampf destillirt, der bei 170—200° übergehende Theil mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure behandelt, das Product mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die gelblichweissen, stark nach Moschus riechenden Krystalle geben, in alkoholischer Lösung mit einer Spur Ammoniumcarbonat oder freiem Ammoniak versetzt, eine der Moschustinctur ähnliche Flüssigkeit. — Künstlicher Moschus wird gegenwärtig von Frankreich aus zum Preise von 3000 Fres. pro Kilo verkauft; er bildet weisse Krystalle, welche in 90procentigem Alkohol leicht löslich sind und einen feinen Moschusgeruch entwickeln, besonders wenn die Lösung mit Wasser verdünnt und mit einer geringen Menge Ammoniak versetzt wird. Säuren beeinträchtigen dagegen den Geruch; es wird dieses Verhalten seiner Verwendbarkeit in der Parfümerie, wo er häufig mit sauer reagirenden Oelen zusammenkommt, einigen Abbruch thun, zumal, wie es scheint, bei aller Feinheit und Intensität die Dauerhaftigkeit des Geruches fehlt, welche dem natürlichen Moschus eigen ist.

Zur Unterseheidung von künstlichem und natürlichem Moschus lediglich vom physiologischen Standpunkte aus dienen folgende Merkmale:

Chininsulfat hebt den Geruch des künstlichen Moschus vollständig auf, während der Geruch des natürlichen Moschus keine Veränderung dadurch erfährt. Andere Körper besitzen die gleiche Eigenschaft gegenüber dem natürlichen Moschus, z. B. Benzaldehyd, Blausäure (in Folge dessen auch das Bittermandelöl); Schwefel und Campher verändern den Moschusgeruch und machen ihn höchst unangenehm.

Der künstliche Moschus in seiner jetzigen Beschaffenheit kann nach den bisher gesammelten Erfahrungen natürlichen Moschus in feineren Parfümerien nicht ersetzen und ist höchstens für Seifen verwendbar. An der Verbesserung der Fabrikation wird aber eifrig gearbeitet, und man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass in nicht zu langer Zeit ein wesentlich vollkommeneres Fabrikat als das jetzige im Handel erscheinen wird.

Unter dem Namen „Tonquinol“ bringt seit Kurzem die chemische Fabrik VALENTINER & SCHWARZ in Leipzig einen künstlichen Moschus in den Handel, der in seiner Verwendung als Parfüm vor dem seitherigen Fabrikat „Moschus BAUR“ (s. oben) namhafte Vorzüge haben soll, auch wesentlich billiger ist als letzterer. Vergleichende Untersuchungen zwischen dem Moschus BAUR und dem Tonquinol sind noch im Gange.

**Mosoiblüthenöle** = Ylang-Ylangöl, Bd. X, pag. 475.

**Moussaenda**, Gattung der *Rubiaceae*, Gruppe *Gardeniae*, ausgezeichnet durch die klappige Krone mit zottigem Schlund und eingeschlossenen Staubgefässen.

*Moussaenda (Mussaenda) Landia Poir.*, ein Baum mit grossen, bis 20 cm langen, gestielten Blättern und angedrückten weisshaarigen Nebenblättern, gilt als die Stammpflanze der Belahé-Rinde (s. d. Bd. II, pag. 188).

*Moussaenda borbonica Lapeyrère*, auf Réunion „Wildorange“ genannt, hat sich nach den Untersuchungen in Kew als *Gaertnera vaginata*, eine Loganiacee, herausgestellt. Die Samen enthalten 0.3—0.5 Procent Coffein und wurden deshalb von LAPEYRÈRE als Kaffeesurrogat empfohlen. Der Strauch ist aber nicht häufig und wenig ertragsfähig, auch schmecken die gerösteten Samen keineswegs wie Kaffee (DUNSTAN, Pharm. Journ. and Trans. 1889).

**Mturaboah**, ein Fiebermittel von Liberia, soll von *Melanthera Brownei* Schultz (*Compositae*) stammen.

**Müller'sche Flüssigkeit** zum Härten mikroskopischer Präparate ist eine Lösung von 20.0 Kaliumbichromat und 10.0 Natriumsulfat in 1000.0 destillirtem Wasser.

**Mussena**, *Moussena* Busema, die wurmwidrige Rinde von *Acacia (Albizzia) anthelminthica* Baill., einem Bäumchen Abyssiniens. Sie kommt in 15 cm langen, 4—6 mm dicken, aussen aschgrauen, innen gelblichen, längsstreifigen Stücken in den Handel. Die Droge ist geruchlos, schmeckt erst süsslich, dann unangenehm zusammenziehend.

**Myriocarpin**, nach ATKINSON (Pharm. Journ. and Trans. 1887) ein nicht glycosidischer Bitterstoff in den Früchten von *Cucumis myriocarpos (Cucurbitaceae)*, welche von den Kaffern als Brechmittel verwendet werden.

**Myrtenöl und Myrtol**. Myrtenöl ist das ätherische Oel der Blätter von *Myrtus communis*. Es ist aromatisch, farblos, und wird als Anthelminthicum in Dosen von 0.15 in Kapseln 4—10mal täglich mit Erfolg angewendet. Myrtol ist der etwa  $\frac{3}{4}$  des Myrtenöls betragende Hauptbestandtheil desselben. Dieser zwischen 160 und 170° überdestillirende Antheil des Myrtenöles bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle, eigenthümlich aromatisch und äusserst durchdringend riechende Flüssigkeit. Die Ausscheidung geschieht durch die Lungen und den Harn, so dass sowohl die Expirationsluft, wie auch der Harn einen deutlichen angenehmen Myrtengeruch besitzen. Das Mittel wird gern genommen und gut vertragen, auch hat es die nicht zu unterschätzende gute Eigenschaft, appetit-reizend zu wirken. E. JAHNS hat beide, Myrtenöl und Myrtol, untersucht und kommt zu dem Resultat, dass ersteres mit dem ätherischen Oel der Blätter vom *Myrtus Cheken* gleich zusammengesetzt sei, ebenso gleiche es dem Oele von *Eucalyptus Globulus*. Das Myrtol ist nach JAHNS ein Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol.