

ERSTE ABTHEILUNG.

Originalmittheilungen wissenschaftlichen und praktischen Inhalts.

1. Abhandlungen.

Beitrag zur chemischen Untersuchung der Familie der Asparagineen,

von Dr. WALZ,
Apotheker in Speier.

Schon seit geraumer Zeit sind einige Glieder dieser Familie in den Arzneischatz aufgenommen und spielen daselbst eine bedeutende Rolle; andere dienen in der Oekonomie als Nahrungsmittel, und noch andere waren früher in der Medicin gebräuchlich, sind aber in neuerer Zeit ganz, und dies sehr mit Unrecht, in Vergessenheit gekommen. Zu den letzteren gehört insbesondere die *Paris quadrifolia* und die Gattung *Convallaria*.

Man schrieb früher hauptsächlich der *Paris* kräftige Wirkung zu: so gab man die Wurzel als Brechmittel, die Blätter gegen Keuchhusten und wendete dieselben äusserlich gegen Entzündung und bei Krebsgeschwüren an. Die Beeren wurden bei Convulsion und Fallsucht gegeben, und gelten, so wie die ganze Pflanze, für narkotisch giftig (Vergleiche Dierbach in Brandes' Archiv Bd. II, S. 295). — Spätere Versuche von Dr. Wibmer ziehen die Wirksamkeit der *Paris* in Zweifel (Buchner's Repert. Bd. XXXIX, S. 27).

Betrachten wir die Familie der Asparagineen, welche erst in neuerer Zeit mehr Ausdehnung erhielt, indem man ihr die frühere Familie der Smilaceen oder Scitamineen anreihete, so spricht schon der Habitus unserer deutschen Gattung für Verwandtschaft; auf's bestimmteste lässt sich dieselbe in den Blüten und Früchten nachweisen; etwas mehr Verschiedenheit zeigt sich in den Wurzeln. Die der *Smilax China* ist knollig, die von *Smilax Sarsaparilla* faserig, hier reiht sich die *Paris* dem *Asparagus* an; in *Convallaria majalis* finden wir eine mehr zaserige Wurzel, während die von *Conv. multiflora* und *Polygonatum* sich wieder der knolligen nähert.

Weit interessanter scheint mir, auch auf dem Wege der Kunst, durch chemische Versuche nachzuweisen, in wie weit diese Gattungen und Arten dieser Familie ihren Bestandtheilen nach verwandt sind, — was mich bestimmte, wo es Zeit und Umstände erlaubten, sämtliche Glieder der Familie der Asparagineen einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich beginne meine Arbeit mit der *Paris quadrifolia*, zunächst sollen die verschiedenen *Convallaria*-Arten folgen.

In den Blättern der *Paris* fanden sich folgende Stoffe, die Erwähnung verdienen:

Ein dem Smilacin in vieler Beziehung ähnlicher, vielleicht mit ihm identischer Stoff.

Asparagin.

Ein eigenthümliches Fett, vom Geruche ranzider Butter.
Chlorophyll.

Ein in Aether und Weingeist lösliches rothbraunes Harz.

Ein in Aether unlösliches, in Weingeist aber leicht lösliches Harz, ähnlich der braunen basischen Substanz, die sich im Chelidonium so häufig findet.

Ein grünlich-gelbes Weichharz, von eigenthümlich rauch-ähnlichem, etwas kratzendem Geschmacke.

Ferner Gummi, Zucker, Stärkmehl, Pectin, braune humusartige Säure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali.

Der eigenthümliche Geruch, welcher sich beim Zerstoßen der frischen Pflanze verbreitet, machte die Vermuthung rege.

es möge ein flüchtiger Bestandtheil in der Pflanze enthalten sein. Zahlreich angestellte Versuche lieferten jedoch kein Resultat; eben so ist keine Essigsäure in der Pflanze zugegen.

Darstellung und kurze Beschreibung der einzelnen Stoffe.

Krystallinische, dem Smilacin ähnliche Substanz.

Zuerst begegnete ich diesem Stoffe in dem Ammoniakniederschlage des Krautsaftes auf folgende Weise: Nachdem der Ammoniakniederschlag durch Aether erschöpft war, behandelte ich den Rückstand mit Alcohol, liess den Weingeist freiwillig verdunsten und erhielt so eine grünliche krystallinische Masse. In Wasser löste sich diese Masse sehr unvollständig, die Flüssigkeit enthielt eine Menge nadelförmiger Kryställchen, die dem Ganzen ein atlasglänzendes Ansehen gaben; Weingeist löste diese Kryställchen sehr leicht auf. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Thierkohle, Digeriren der trocknen Masse mit Aether, wurde dieser Stoff rein erhalten. Auch in dem Bleizuckerniederschlage des frischen Saftes, besonders aber in dem durch Zersetzung des Bleizuckerniederschlags entstandenen Schwefelblei fand ich die krystallinische, kratzende Substanz in ziemlicher Menge. Ebenso fanden sich noch Spuren in dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage, ziemlich viel in dem Decocte des ausgepressten Krautes, und der grössere Theil wurde noch aus dem Krautrückstande mittelst Weingeistes gewonnen.

Beschreibung. Sie stellt eine blendend weisse krystallinische Masse dar, oder erscheint in breiten atlasglänzenden Nadeln; ausgetrocknet, ist sie im Anfange geschmacklos, verursacht aber später ein starkes und langanhaltendes Kratzen, etwas Brennen, ist jedoch nicht bitter, was man von dem Smilacin *) behauptet. In kaltem Wasser ist sie schwer

*) Die unter dem Namen Smilacin bekannte krystallinische Substanz, die aber, wie uns scheint, noch zusammengesetzter Natur sein dürfte, ist allerdings nicht ohne Bitter. D. R.

löslich, etwas leichter in kochendem, fällt aber beim Erkalten in deutlichen Krystallen von schönem Atlasglanze wieder heraus. In absolutem und schwächerem Weingeist ist sie leicht löslich und wird durch viel Wasser krystallinisch gefällt. Die weingeistige Lösung schmeckt sehr stark und anhaltend kratzend. In Aether ist die Substanz fast unlöslich. Die concentrirte wässerige Lösung des reinen Stoffes besitzt ebenfalls sehr stark kratzenden Geschmack, reagirt weder auf Lacmus noch auf Curcuma und verhält sich gegen alle Reagentien ganz indifferent. Eine eigenthümliche Eigenschaft dieses Stoffes ist das starke Schäumen, welches die weingeistige, besonders aber die wässerige Lösung darbietet. Ein Gran des reinen Stoffes in zwölf Unzen Wassers gelöst, ertheilt diesem noch die Eigenschaft, bei starkem Schütteln wie Seifenwasser zu schäumen.

Genauere Untersuchung dieses Stoffes, besonders in Vergleich zum Smilacin, soll demnächst vorgenommen und ihrer Zeit mitgetheilt werden.

Erklärung. Der Umstand, dass sich die beschriebene Substanz im Ammoniak-, Bleizucker- und Bleiessig-Niederschläge vorfindet, hat lediglich seinen Grund in der Schwerlöslichkeit derselben; sie wird mechanisch in den Krautsaft aufgenommen und geht ebenso in alle Niederschläge mit ein. Das Behandeln mit Thierkohle und Aether ist hauptsächlich nöthig, um Chlorophyll und das grünliche, nach Rauch schmeckende Harz zu entfernen. Von den verschiedenen Methoden, welche ich anwandte, diesen Stoff aus dem Kraute zu bereiten, fand ich folgende für die vortheilhafteste: Man zieht das trockne, gröblich gepulverte Kraut in der Real'schen Presse oder einem Verdrängungsapparate mit essigsäurehaltigem Wasser (1 Thl. Säure auf 100 Thl. Wasser) wiederholt aus, presst den Rückstand stark und behandelt ihn jetzt so lange mit Alcohol von 0,850 sp. G., als noch eine kratzendschmeckende Tinctur erhalten wird. Von sämmtlichen weingeistigen Auszügen wird die Hälfte des Weingeistes im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit dem vierten Theile seines Gewichtes

Wassers vermischt und längere Zeit mit Thierkohle digerirt. Die jetzt nur noch schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit wird so heiss, als möglich, filtrirt; beim Erkalten derselben scheidet sich der grössere Theil der Substanz in seideglänzenden Kryställchen aus, wodurch die ganze Flüssigkeit schönen Atlasglanz erhält. Nur langsam setzten sich die Kryställchen zu Boden; man giesst die darüber stehende Flüssigkeit behutsam ab, wascht die Krystalle noch einige Mal mit destillirtem Wasser aus, bringt dieselben auf ein Filter, trocknet sie entweder bei gelinder Wärme und bewahrt sie so auf, oder, was mir besser scheint, man löst nochmals in wenig Alcohol und lässt freiwillig verdampfen. Durch letztere Operation erhält man eine blendend weisse, mehr dichte krystallinische Masse. Aus der Mutterlauge kann durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen noch mehr der krystallinischen Substanz erhalten werden. Die letzten Parthieen sind gewöhnlich durch anhängendes grünliches Harz und Chlorophyll schwach gefärbt; durch Behandeln mit Aether können diese beide färbende Stoffe entzogen werden.

Asparagin.

Das Asparagin, welches sich in ziemlicher Menge in den Blättern der *Paris* findet, ist aber weit reichlicher in den Wurzeln, und besonders in den jungen Wurzelsprossen enthalten. In geringer Menge fand ich das Asparagin in dem Bleizuckerniederschlage, bedeutender ist sein Vorkommen in dem durch Bleiessig erhaltenen Präcipitate, und besonders findet es sich in dem durch Bleioxydsalze unfällbaren Theile. Die Menge des Asparagins in dem Bleizuckerniederschlage ist so unbedeutend, dass ich es nicht der Mühe werth halte, die etwas umständliche Methode, dasselbe daraus zu erhalten, hier anzuführen; auch kann das Asparagin seinem chemischen Verhalten nach hier nur mechanisch eingemengt, nicht chemisch gebunden, vorkommen.

Aus dem durch Bleiessig entstandenen Präcipitate erhält man das Asparagin auf folgende Weise: der ausgewaschene

Niederschlag wird durch Hydrothionsäure zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Extractdicke verdampft, und mit Alcohol von 0,850 sp. Gew. ausgezogen. Die alcoholische Tinctur, welche schwach grünlichgelbe Farbe besitzt, wird verdampft; es bleibt eine syrupähnliche, zähe Masse von eigenthümlichem, der Fleischbrühe ähnlichem, etwas kratzendem Geschmacke. Man löst jetzt in kaltem destillirtem Wasser, und erhält durch Verdampfen der wässerigen Lösung das Asparagin ziemlich rein; in schönen Krystallen konnte ich es erst nach längerer Zeit erhalten; es war so eine krystallinische, mehr gummiähnliche Masse.

Auf die Anwesenheit des Asparagins in diesem Niederschlage wurde ich zufällig und auf folgende Weise geführt: Die durch Zersetzung des Bleiessigniederschlags mittelst Hydrothionsäure und Filtriren erhaltene, sauer reagirende Flüssigkeit sättigte ich mit kohlen saurem Baryt, welche Sättigung auffallend langsam vor sich ging; nachdem sie eingetreten war erwärmte ich das Ganze im Wasserbade, es entstand von neuem Aufbrausen und schwache Ammoniak-Entwicklung, die auf Zusatz von Aetzbaryt stärker wurde. Nachdem die gegenseitige Reaction aufgehört hatte, wurde in Wasser gelöst und das Barytsalz so lange mit Schwefelsäure versetzt, als ein Niederschlag entstand. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung erhielt man deutlich krystallinische Schuppen, die sich ganz wie Asparaginsäure verhielten.

Aus dem Theile des Krautsaftes, welcher nicht durch Bleioxydsalze gefällt wird, ist das Asparagin nur auf die Weise rein darzustellen, dass man das Ganze der Gährung überlässt, die auf Zusatz von wenig Hefe bald eintritt. Nach beendigter Gährung dampft man Alles im Wasserbade etwas ab und lässt die ziemlich dicke Flüssigkeit längere Zeit in gelinder Wärme stehen; nach 6—8 Tagen zeigen sich sehr ausgebildete Krystalle von Asparagin.

Erklärung. Das Asparagin, ein indifferentes Stoff, in Wasser und Weingeist etwas schwer löslich, wird in Verbindung mit Gummi theilweise durch Bleiessig gefällt. Der Nie-

derschlag ist jedoch in vielem Wasser löslich, wesshalb ein langes Auswaschen zu vermeiden ist. Beim Behandeln des weingeistigen Extracts mit Wasser bleibt das noch anhängende Harz sammt dem kratzenden Stoffe zurück, während sich Asparagin löst; durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man Krystalle von reinweissem Asparagin.

Warum man aus dem durch Bleioxydsalze unfällbaren Theile des Krautsaftes das Asparagin erst nach vorausgegangener Gährung in Krystallen erhält, ist ein Umstand, der nach meinem Dafürhalten mit der von Wittstock (vergleiche dessen Abhandlung über das Asparagin [Althëin], Poggen-dorf's Annalen, B. 20, p. 346 u. ff.) ausgesprochenen Ansicht: »Das Asparagin scheint ein Erzeugniß der Wechselwirkung organischer, vielleicht auch anorganischer Säure auf den Kleber und Zucker zu sein und wird daher in allen Pflanzen vorkommen, in denen jene Stoffe enthalten sind,« — auf's innigste zusammenhängt.

Obschon spätere Versuche von Boutron-Charlard und Pelouze die Ansichten Wittstocks völlig zu widerlegen scheinen (vergleiche Annalen der Pharmacie, B. VII, p. 75 u. ff.), so sind mir doch, insbesondere bei der Untersuchung der Wurzel von *Paris quadrifolia*, Erscheinungen vorgekommen, die sehr für Wittstock's Ansicht sprechen.

Ich werde nicht ermangeln, sowohl mit frischer, als im Handel vorkommender Altheewurzel Versuche anzustellen, um, wo möglich, über die verschiedene Ansicht der Chemiker Aufschluss zu erhalten. Obschon die Gegenwart des Asparagins und der Asparaginsäure bezweifelbar war, so stellte ich doch mit den neutralen Silber- und Bleioxydsalzen Verbrennungsversuche an, welche zu den bestimmtesten Resultaten führten.

Ueber die Umwandlung des Asparagins in Asparaginsäure und Ammoniak noch etwas zu sagen, wäre überflüssig, da hierüber längst alle Zweifel beseitigt sind (Vgl. Annalen d. Ph. B. VII, S. 146 u. ff.).

(Fortsetzung folgt.)

Ueber das Verhalten des Mannazuckers (Mannits) gegen einige Basen und Salze,

von Dr. E. RIEGEL.

Nachdem Fourcroy und Vauquelin, ebenso Bucholz bei ihren Untersuchungen der Manna einen eigenthümlichen süßen Stoff, den Mannazucker oder Mannit, als Bestandtheil derselben, aufgefunden hatten, wurde derselbe später in vielen andern vegetabilischen Substanzen nachgewiesen. So z. B. findet er sich in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, in der Wurzelrinde von *Punica Granatum*, in der Wurzel von *Polygonum vulgare*, in der Wurzel der Sellerie, *Apium graveolens*, auch in den Blättern derselben Pflanze, jedoch mit salpetersaurem Kali verbunden, von dem er schwierig zu trennen ist. Ferner wurde der Mannit aufgefunden in einigen *Pinus*-Arten, in Pilsen, im Mutterkorn, in den gegohrenen Säften von Zwiebeln, Melonen, Runkelrüben, ja auch in gegohrenem Honig. *) Da Fourcroy und Vauquelin den Mannit aus den frischen Säften der Zwiebeln und Melonen nicht ausscheiden konnten, ihn jedoch in den der Essiggährung unterworfenen Säften fanden, stellten diese Chemiker die Ansicht auf, dass derselbe sich erst bei der Gährung gebildet habe, welche Ansicht auch Pelouze in neuerer Zeit in Bezug auf den Runkelrübensaft ausgesprochen hat.

Dulk dagegen führt an, dass der Mannit in allen diesen Säften als präexistirend zu betrachten sei und dass die Ausscheidung desselben durch fremdartige Bestandtheile, die durch Gährung zerstört werden, verhindert werde, da ja der Mannit selbst nicht gährungsfähig sei, aus der gegohrenen Flüssigkeit also leichter und reiner abgeschieden werden könne.

Mit Uebergang der Darstellungsweise des Mannits und der in Beziehung auf das chemische Verhalten desselben bekannten Thatsachen wende ich mich zur Nachweisung meiner eigenen Erfahrungen über dessen

*) Ich habe auch in gegohrenem Jalappenwurzel-Extracte Mannit aufgefunden. Herberger.

Verhalten gegen einige Basen und Salze.

Wird Mannit mit einer Auflösung von kaustischem Kali übergossen, so entsteht eine ungefärbte Lösung, die nur bei längere Zeit hindurch fortgesetztem Erhitzen eine dunkelbraune Farbe annimmt. Dampft man diese Lösung ein, so erhält man eine klare, durchsichtige, bräunlichgelbe, dem arabischen Gummi ähnliche, bitter skmeckende Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich bei ihrer Untersuchung als eine nicht constante Verbindung zeigt. Die Auflösung in Wasser besitzt einen scharfen etwas ätzenden Geschmack; wird das Kali vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, und das durch diese Operation gebildete schwefelsaure Kali durch Krystallisation entfernt, so kehrt der süsse Geschmack des Mannits wieder zurück. Eine weingeistige Lösung von kaustischem Kali mit Mannit versetzt, bewirkt die Ausscheidung eines flockigen Niederschlags, der, von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt, sich leicht in Wasser auflöst. Chlorsaures Kali mit trockenem Mannit vermengt, in ein Papier gewickelt, explodirt durch einen harten Schlag mit einem erwärmten Hammer.

Eine krystallinische Verbindung des Mannits mit salpetersaurem Kali darzustellen, gelang nicht, obgleich das gleichzeitige Vorkommen dieser beiden Körper in den Blättern von *Apium graveolens* dieselbe vermuthen liess. Kaustisches Natron mit Mannit auf die obenerwähnte Art behandelt, bietet dieselbe Erscheinung dar.

Die Entdeckung Callouds, dass der Harnzucker (Traubenzucker) mit Chlornatrium eine krystallinische Verbindung eingehe, veranlasste mich, eine ähnliche Verbindung des Mannits mit Chlornatrium aufzusuchen. Zu dem Ende wurde in einer ziemlich concentrirten wässerigen Auflösung von Mannit Chlornatrium bis zur Sättigung aufgelöst, die Auflösung der Verdunstung in der Sonnenwärme ausgesetzt, worauf anfangs blos die Ausscheidung von Chlornatrium-Krystallen bemerkt wurde. Wird jedoch die Auflösung bei gelinder Hitze abgedampft, so entstehen auf dem Boden der Abdampfschale Krystalle, die sich durch ihre Form und grössere Härte leicht von den Chlor-

natrium-Krystallen unterscheiden lassen. Durch Umkrystallisiren erhält man dieselben vollkommen rein und frei von eingemengtem Chlornatrium.

Diese Krystalle sind vollkommen farblos, hart, jedoch leicht zu pulvern, der Geschmack gemischt zwischen Mannit und Chlornatrium. Im Wasser sind sie leicht löslich, jedoch in waserfreiem Alcohol fast unlöslich.

Zur Untersuchung dieser Krystalle wurden sie gehörig getrocknet und davon 10 Gran in Wasser gelöst mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit salpetersaurem Silberoxyd so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der gehörig ausgesüßte und getrocknete Niederschlag, in einem Porzellantiegel geschmolzen, gab 5,925 Chlorsilber; somit auf 100 Gran der Verbindung 59,25 Chlorsilber.

Diese Menge Chlorsilber entspricht 14,617 Chlor, welche 9,606 Natrium erfordern und bilden damit 24,223 Chlornatrium. 100 Gran dieser Krystalle bestehen demnach aus 24,223 Chlornatrium und 75,777 Mannit.

Nimmt man die Zusammensetzung des Mannits nach Liebig zu $\overset{\circ}{C} \overset{14}{H} \overset{\circ}{O}$ und die der Chlornatriummannitkrystalle an, wie folgt:

2 Atome Mannit	2291,170
1 Atom Chlornatrium	733,547
	3024,717

so erhält man 24,243 Chlornatrium, welche Zahl von der oben gefundenen wenig abweicht. —

In Wasser aufgelöster Mannit mit Kalkhydrat in der Siedhitze behandelt, löste fast die Hälfte seines Gewichts Kalk auf; die heissfiltrirte blassgelblich gefärbte Auflösung besass den Geruch nach Kalk. Der süsse Geschmack des Mannits war verschwunden, kehrte jedoch wieder zurück, nachdem der in Auflösung befindliche Kalk vorsichtig mit Oxalsäure gefällt worden war. Die kalkhaltige Auflösung in einem offenen Gefässe der Luft ausgesetzt, bedeckte sich nach 36 bis 48 Stunden mit klaren Krystallen von kohlen-saurem Kalk, de-

ren Menge täglich zunahm. Nach zwei Monaten war die Auflösung bis auf eine Spur kohlen-sauren Kalks, der wahrscheinlich durch freie Kohlensäure sich aufgelöst hielt, von ätzendem Kalk befreit; nachdem die Auflösung bis zum Sieden erhitzt worden, brachte oxalsaures Ammoniak nur eine höchst unbedeutende Trübung hervor. Pflanzenfarben zeigten keine Reaction auf die Auflösung, somit konnte die Abwesenheit von Kalk und Essigsäure angenommen werden.

Alcohol, basisch essigsäures Bleioxyd, Zinnchlorür und Schwefelsäure brachten keine auffallende Reaction hervor. Eine Veränderung des Mannazuckers durch die Operation ist also nicht wahrzunehmen. Dass die Kohlensäure, resp. die Bildung des kohlen-sauren Kalks, von der atmosphärischen Luft und nicht von einer Zersetzung des Mannit herrührt, zeigte eine solche längere Zeit hindurch in luftdichtverschlossenem Gefässe aufbewahrte Auflösung, die erst der Luft ausgesetzt die Ausscheidung von krystallisirtem kohlen-saurem Kalk beobachten liess.

Um recht bestimmt sich hievon zu überzeugen, wurde die Menge des absorbirten Kohlensäuregases, das mit einer ebenfalls bestimmten Quantität von atmosphärischer Luft und einer Auflösung von Kali in Mannit in eine graduirte Glasröhre gebracht worden, bestimmt; die hierdurch erhaltenen Krystalle von kohlen-saurem Kalk gaben dieselbe Menge von Kohlensäure, die absorbirt worden war. *)

*) Der so erhaltene kohlen-saure Kalk ist weiss und in spitzen Rhomboëdern krystallisirend, geschmacklos, unauflöslich in Wasser, das sp. Gew. ist 1,91, und enthält Krystallwasser. Bei einer Temperatur von $+30^{\circ}$ C. verlieren diese Krystalle ihr Krystallwasser; aus der Eigenschaft lässt sich leicht erklären, warum sich aus der kalkhaltigen Mannit-Auflösung bei einer Temperatur von $+30^{\circ}$ C. keine wasserhaltigen Krystalle bilden. Unter 20° erleiden sie weder im Wasser noch in der Luft eine Veränderung. Uebergiesst man diese Krystalle mit heissem Wasser, so zerfallen sie sogleich zu einem zarten, der Kreide ähnlichen Pulver. 10 Gran dieser Krystalle bei $+100^{\circ}$ C. erhitzt, verloren 4,800 Gran Wassers, welches 5 Atomen entspricht. Behandelt man sie kochend mit starkem Alcohol,

Wird Mannitlösung auf die oben angeführte Art mit Barythydrat behandelt, so erhält man aus der Auflösung, wenn dieselbe erkaltet mit der Luft in Berührung gebracht wird, kleine durchsichtige, säulenförmige Krystalle, deren geringe Menge keine entscheidenden Versuche hinsichtlich ihrer Eigenschaften zuließ.

Wird Strontianerde mit Mannitlösung kochend behandelt, so löst sich eine nicht unbedeutende Menge (ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts vom Mannit) Strontian auf; der süsse Geschmack des Mannits verschwindet und kehrt nach der Fällung des Strontians durch Schwefelsäure oder Oxalsäure wieder. Aus der kochend heiss filtrirten Lösung schiessen während des Erkaltes nadelförmige Krystalle von Strontianerdehydrat an, die an der Luft Kohlensäure anziehen und zerfallen.

Magnesia wird ebenfalls von einer kochenden Mannitlösung aufgenommen; die Auflösung ist farblos, der Geruch und Geschmack unverändert von Mannit, nur scheint die Süßigkeit noch zugenommen zu haben und angenehmer geworden zu sein. Die Auflösung bleibt beim Erkalten klar und setzt selbst nach längerer Zeit keine Krystalle ab.

Von frisch gefällter Thonerde löst sich bei solcher Behandlung nur eine höchst geringe Menge in Mannit auf.

Antimonoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Quecksilberoxydul und Zinnoxid mit einer concentrirten Lösung von Mannit in Wasser digerirt und dann in der Kochhitze behandelt, wurden nicht aufgelöst. Wurde Bleioxydul mit Man-

so gibt dieser denselben ein mattes Ansehen, ohne deren Form zu verändern. 10 Gran dieser so mit Alcohol behandelten und bei $+5$ bis 10° C. getrockneten Krystalle, bis $+100^{\circ}$ C. erhitzt, verloren 3,40 Gran Wassers, welches 3 Atomen Wasser entspricht; der Alcohol hatte somit denselben 2 Atome Wasser entzogen. Der kohlensäure Kalk mit 3 Atomen Wasser verwittert sehr schnell und lässt sich nur bei niederer Temperatur und Ausschluss der Luft aufbewahren. Aether zeigte gegen die Krystalle mit 5 Atomen Wasser dasselbe Verhalten, wie warmes Wasser.

nitlösung längere Zeit digerirt und dann bis zum Sieden erhitzt, so löste sich etwas Bleioxyd auf; die filtrirte Lösung liess beim Verdampfen weissliche Flocken fallen, die abfiltrirt, ausgesüsst und getrocknet wurden.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Säuren auf und auch theilweise in basisch-essigsauerm Bleioxyd; 10 Gran dieser Verbindung wurden in Salpetersäure aufgelöst, mit etwas Ammoniak versetzt, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der ausgesüsst und getrocknete Niederschlag wurde geglüht; der geglühte Rückstand von Bleioxyd betrug 5,40 Gr. Die Verbindung besteht demnach aus 54,00 Bleioxyd und 46,00 Mannit.

Nimmt man die Zusammensetzung der Verbindung als aus 1 Atom von jeder Substanz bestehend an, so ergibt sich auf 100 Theile der Verbindung 54,89 Bleioxyd und 45,11 Mannit.

Wird Mennige längere Zeit mit der Mannitlösung gekocht, so zeigt sich dieselbe Erscheinung wie oben. Wird Bleisuperoxyd mit Mannit trocken zusammen gerieben, (am besten 6 Theile auf 1 Theil), so erfolgt in kurzer Zeit eine Zersetzung unter heftigem Erglühen der Masse, was auch Böttger beobachtete.

Behandelt man jedoch Bleisuperoxyd mit Mannitlösung in der Kochhitze, so findet eine Reduction des ersteren statt, es wird Bleioxydul aufgelöst, und man erhält dieselbe Verbindung, die sich bei Behandlung des Bleioxyduls mit Mannit bildet. Kupferoxyd wird nicht von Mannitlösung aufgenommen; beim Kochen von essigsauerm Kupferoxyd mit Mannit fällt ein rothes Pulver nieder (metallisches Kupfer), die überstehende Flüssigkeit enthält noch Kupfer aufgelöst.

Beim Kochen des schwefelsauren Kupferoxyds mit Mannit schlägt sich nichts nieder; durch Zusatz von Kali jedoch wird dieses Salz reducirt; leichter geschieht dies mit salpetersauerm Kupferoxyd, das sich auch nicht ohne Kali reduciren lässt. Die Auflösung des *Cuprum ammoniacale* wird von Mannit gefällt, der Niederschlag ist bläulichweiss gefärbt. Wird Quecksilberoxyd mit Mannitlösung längere Zeit digerirt, so bemerkt man eine dunklere Färbung; des in der Flüs-

sigkeit befindlichen Oxyds, die Flüssigkeit läuft trübe durchs Filtrum und nach längerer Zeit entsteht ein geringer grauschwarzer Bodensatz, der bei der Untersuchung sich als Quecksilberoxydul mit sehr fein zertheiltem metallischem Quecksilber zu erkennen gibt. Der auf dem Filtrum gebliebene Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löste sich theilweise darin, die Auflösung enthielt Quecksilberchlorid und der unauflösliche Theil von grauweißer Farbe bestand grösstentheils aus Quecksilberchlorür.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, längere Zeit hindurch mit Mannitlösung in Berührung gelassen, wird reducirt, es scheidet sich eine basische Verbindung aus, die höchst fein zertheiltes regulinisches Quecksilber enthält.

Quecksilberchlorid wird durch Mannit zu Calomel reducirt, es wird jedoch eine längere Zeithiezu erfordert; schneller geschieht die Reduction durch Zusatz von Kali. Salpetersaures Silberoxyd und eine neutrale Auflösung von Goldchlorid werden ebenfalls reducirt, jedoch erst nach Verlauf von mehren Stunden.

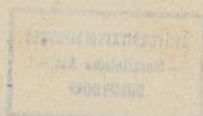
2. Notizen.

Briefliche Mittheilungen.

a) Von CARL STICKEL,
Apotheker in Kaltennordheim.

Einfache Methode, Paraffin im Petroleum aufzufinden.

Als ich im Jahr 1837 röthlich-gelbes Steinöl (Ol. petrae rubrum) eine Nacht hindurch einer Temperatur von -5° R. aussetzte, fanden sich am folgenden Morgen eine nicht unbedeutende Menge Flocken von butterähnlicher Consistenz an den Wänden der Glasflasche abgelagert. Durch ein Filtrum getrennt, wurden sie bis auf die neueste Zeit unbeachtet bei Seite gestellt, wo Pelletier und Walter ihre Untersuchung über



die Bitume (Journ. de Pharm. XXVI, 549) veröffentlichten und, gleich andern Chemikern, das Vorkommen des Paraffins im Petroleum beobachteten.

Hiedurch veranlasst, die Eigenschaften obiger gelblich-fettiger Masse genauer kennen zu lernen, reinigte ich selbige durch Kochen mit Alcohol vom adhären den Oele und erhielt so eine schöne weisse wachsähnliche Substanz, die in ihrem Verhalten gegen Alcohol, Aether, fette Oele und Aetzkalklösung vollkommen analog derselben war, welche Buchner sen. schon vor 20 Jahren, bei Rectification des von Tegernsee abstammenden Quirinöls, gefunden und mit dem Namen Bergfett bezeichnet hat, die aber jetzt als Paraffin betrachtet werden muss.

Um mir so eine grössere Menge Paraffin zu bereiten, setzte ich in diesem Winter käufliches wasserhelles Steinöl einer Temperatur von -5° , nach und nach bis -10° R. aus, erhielt aber weder auf diesem noch auf anderem Wege Paraffin, woraus sich folgern lässt, dass das als weisses Steinöl bezeichnete Heilmittel von Paraffin völlig frei ist und hinsichtlich seiner chemischen Constitution sich mehr dem Naphtol oder den Naphten nähert.

Beachtungswerther scheint mir aber die Einwirkung einer erniedrigten Temperatur auf Petroleum deswegen zu sein, weil so auf eine sehr einfache Weise der Paraffingehalt desselben, und vielleicht auch einiger andern Kohlenwasserstoff-Verbindungen, ermittelt werden kann und hiedurch auch ein neuer Beweis gegeben ist, dass nicht zu sehr gereinigtes Petroleum Paraffin schon fertig gebildet enthält. *)

*) Die natürliche Naphta besteht nach Pelletier und Walter (Journ. de Pharm. XXVI, 549) aus Paraffin und 3 flüssigen Kohlenwasserstoffen: Naphta ($\overset{14}{\text{C}} \overset{26}{\text{H}}$), Naphten ($\overset{16}{\text{C}} \overset{32}{\text{H}}$) und Naphtol ($\overset{24}{\text{C}} \overset{44}{\text{H}}$). Die beiden letzteren gehen mit Cl, Br und J Verbindungen ein. Die Naphta siedet zwischen $+85^{\circ}$ bis 90° C., das Naphten bei $+115^{\circ}$ C., das Naphtol endlich bei $+190^{\circ}$ C. Das Naphten ist polymer mit Methylen ($\overset{2}{\text{C}} \overset{4}{\text{H}}$), ölbildendem Gas ($\overset{4}{\text{C}} \overset{8}{\text{H}}$), Oelgas ($\overset{8}{\text{C}} \overset{16}{\text{H}}$) und Ceten ($\overset{32}{\text{C}} \overset{64}{\text{H}}$). Die Verf. betrachten die natürliche Naphta als das

Wilde Macis.

Unter dieser Bezeichnung bot mir vor einigen Tagen ein Kaufmann anscheinend frische, schön glänzende Macis zu auffallend billigem Preise an. Da selbige, gekaut, völlig geschmacklos war, so glaubte ich anfangs, dass man mit dieser Waare Aehnliches, wie mit Nelken und Zimmt vorgenommen, das ätherische Oel nämlich abdestillirt und den hübsch getrockneten Rückstand wieder in Handel gebracht habe. Allein der Betrug war noch einziger in seiner Art; denn, zwischen den Fingern gedrückt, wurde sie weich und anklebend, kochender Alcohol löste einige Stückchen theilweise, andere gänzlich auf, und der Rückstand des verdampften Alcohols war schönes gelbes Wachs!

Oleum nucum Avellanae.

Die am Rhöngebirge gut gedeihenden Haselnüsse veranlassten mich, Versuche auf ihren Oelgehalt anzustellen. 5 Pf. reife Nüsse gaben 1 Pf. Kerne und diese nur 4 Loth Oel. Wenn schon das gewonnene Oel viel angenehmer als Mandelöl schmeckt, dem es auch an Farbe gleicht, so ist gleichwol eine ausgedehnte Nutzanwendung deshalb nicht wol zu erwarten, weil es schneller als andere Oele ranzig wird und, selbst bei billigem Einkaufe der Nüsse, das Pfund auf 2 fl. 40 kr. zu stehen kam.

Zur Geschichte des Pepsins.

Die Wirkung des Pepsins als ein die Verdauung beförderndes Mittel ist, wenn auch nicht unter diesem Namen, schon längere Zeit bekannt. Zwei Jahre vor Schwann's so schätzbarer Bearbeitung dieses Stoffs, kam ein alter Müller aus der Nähe

Product der Einwirkung einer die Rothglühhitze nicht überstiegen habenden Temperatur auf Pflanzenstoffe. — Dass nun, ganz im Einklange mit Hr. Stickel's Beobachtung käufliches Steinöl frei von Paraffin sein könne, geht aus den Arbeiten der franz. Chemiker klar hervor. — In käuflicher Naphta fanden P. und W. öfters Naphtalin, — ein Beweis von Verfälschung. D. R.

von Jena zu mir und brachte ein gefülltes Schächtelchen mit der Frage, ob ich die darin befindliche Arznei kenne? Verneinend, belehrte er mich, dass dieses die getrocknete und zerschnittene innere Magenhaut von jungen Tauben sei, dass er, wenn ihm das Essen nicht schmecke, ein Kaffeelöffelchen voll einnehme und dieses Mittel von einem französischen Arzte, bald nach der Schlacht bei Jena, erfahren habe. *)

Schwefelwasserstoff-Entwicklung der Glandulae Tysonianae.

Als Nachtrag zu meiner Arbeit über *Smegma praeputii* **) (Vgl. Buchn. Repert. und Archiv der Pharm.) bemerke ich noch, dass ich durch weitere Untersuchung zu der, für Physiologie merkwürdigen Ansicht gekommen bin, die das *Smegma* abscheidenden *Glandulae Tysonianae* für Schwefelwasserstoff aushauchend zu halten.

*) Mit dem Namen „Pepsin“ hat Schwann das Verdauungsprincip bezeichnet, das neben eiweissartiger Materie fast den ausschliessenden Bestandtheil des Magensaftes ausmachen soll. Zur Wärme und zu Säuren verhält sich dieser, durch sein ausgezeichnetes digestives Vermögen hervorragende Stoff gleich dem nicht coagulirten Eiweiss. Aus den Lösungen in vorwaltenden Säuren wird letzteres jedoch durch Kaliumeisencyanür gefällt, was beim Pepsin nicht der Fall ist. Dies darf uns jedoch nicht verleiten, diesen Stoff als „einfach“ (im Sinne der organisch-chemischen einfachen Verbindungen) zu betrachten, da demselben jedenfalls noch verschiedene anorganische und organische Verbindungen, welche die Analyse des Magensaftes nachgewiesen hat, inhäriren. J. Vogel hat namentlich darauf aufmerksam gemacht, dass man sich hüten möge, das sogenannte Pepsin als chemisch-einfach zu betrachten. Aber auch Schwann und Wasmann scheinen unentschieden lassen zu wollen, ob das Pepsin als Complex mehrer, noch zu entziffernder Verbindungen, oder vermöge eines in ihm enthaltenen einfachen organisch-chemischen Principis, das Verdauungs-Vermögen äussere. (Vergl. A. Wasmann: de digestionem nonnulla. Berlin 1839. For. Not. 208. und Dr. J. Vogel, Ann. d. Pharm. XXX, 37.)

D. R.

**) Nach des Verf. trefflicher Analyse enthält diese Flüssigkeit: Wasser, thier. Gummi, Fett, eigenthümliches Geruchsprincip, Milchsäure, Käsestoff, Fibrin, milchsaures Ammoniak, phosphorsauren Kalk, Chlornatrium und schwefelsaures Natron. Es erscheint als vollkommenes Analogon der Milch. (Arch. d. Pharm. XXI, 203.) D. R.

Bestreicht man nämlich diese Drüsen mit *Unguentum plumbic.*, so ist dieses nach 24 Stunden ganz schwarz gefärbt; bringt man dagegen *Smegma* mit Bleiessig betröpfelt in ein Gläschen, so wird letzterer, bei Abwesenheit der Lebensthätigkeit, durchaus nicht gefärbt. — Zugleich ein Fingerzeig für praktische Aerzte, wenn sie weisses Bleicerat an die betreffende Stelle einreiben liessen und dieses schnell schwarz wurde.

b) *Von E. RIEGL.*

Reinigung des Honigs.

Die Reinigung des Honigs geschieht gewöhnlich durch Kochen desselben mit Wasser und Entfernen der hiedurch coagulirenden fremdartigen Theile. Setzt man der Auflösung des Honigs einige ganze Galläpfel (auf 20 Pfund Honigs 6 bis 8 Stück) zu, befreit dieselbe auf die bekannte Art von dem entstehenden Schaume und colirt die Flüssigkeit, wenn sie die Consistenz eines Zuckersyrups erreicht hat, durch einen wollenen Spitzbeutel, so erhält man einen sehr schönen *Mel despumatum*. Derselbe besitzt, insofern nicht zu stark gekocht und dadurch brenzlich geworden, eine sehr schöne, blassgelbe, durchsichtige Farbe, den bekannten Honiggeruch und einen angenehmen süßen Geschmack. Selbst bei Anwendung eines sehr unreinen, dunkelgefärbten Honigs erhält man nach dieser Methode, ohne Zusatz von Eiweiss etc., ein Präparat, das die bereits angeführten Eigenschaften vollkommen besitzt; auch findet hierbei ein geringerer Verlust statt. Jedoch hat diese Methode den Nachtheil, dass der danach bereitete abgeschäumte Honig stets einen Gehalt an Gerbsäure zeigt; wenigstens gelang es mir nicht, ein Präparat zu erzielen, das nicht, mehr oder weniger, von Eisenoxydsalzen schwarz gefärbt worden wäre. Bei dieser Gelegenheit muss jedoch bemerkt werden, dass zwei mir zu Gebote stehende verschiedene Sorten von schönem gewöhnlichem Honig ebenfalls durch Eisenoxydsalze eine dunkle, jedoch schwächere Färbung erlitten.

