Helmts empfahl sie zur Weingeistgewinnung und Funcke den kohlenhaltigen Schaum zur Bereitung von Stiefelwichse (in gleicher Weise, wie Dr. Fr. Mohr den *Syrupus hollandicus*; vergl. dessen Commentar zur preuss. Pharm. 2. Aufl. 2. Bd. S. 357).

Ueber die Prüfung des Honigs hat Lassaigne (Journ. de Chim. méd., 1844; daraus im Arch. der Pharm. 1846, Bd. 95. S. 63) Angaben gemacht. Man behandelt denselben mit starkem Weingeist; beigemischter Leim oder Dextrin, Pflanzenschleim, Stärkemehl und gewöhnliches Mehl bleiben ungelöst. Zusatz von Stärkezucker erkennt man an der gleichzeitigen Anwesenheit von Gyps, von welchem namentlich der dextrinhaltige rohe Stärkezuckersyrup selten völlig befreit worden ist. Auf einen Kupfergehalt des Honigs hat man ebenfalls zu prüfen, besonders dann, wenn solcher Honig zur Fütterung von Bienen verwendet werden soll.

Ueber die Formeln der Harze der Benzoë;

von

H. Ludwig.

Die Benzoë, *Resina benzoës*, wird von dem auf Borneo, Java und Sumatra wachsenden Baume *Styrax Benzoïn* gewonnen, aus dessen Stamme und Aesten sie balsamartig ausfliesst und später erhärtet. Sie gelangt in grossen spröden Harzstücken zu uns, deren Bruch ein Gemenge von braunen, rothen und weissen Körnern zeigt, die zuweilen mandelartig erscheinen (*Benzoë amygdaloides*). Auf dem Bruch ist die Benzoë fettglänzend. Spec. Gew. 1,063 bis 1,092. Sie riecht beim Zerstossen vanilleähnlich; schmeckt scharf balsamisch und löst sich mit Hinterlassung von etwa beigemengten Rindenstückchen in Alkohol.

Als Bestandtheile der Benzoë kennt man 4 verschiedene Harze, ferner Benzoësäure (nach Kopp gegen 14 Proc., nach Stoltze gegen 18 Proc.), zuweilen etwas Zimmt-

säure (Kolbe), etwas Extractivstoff und Spuren ätherischen Oeles. Kocht man nach Unverdorben fein gepulverte Benzoë mit überschüssigem kohlen sauren Kali und Wasser, so lösen sich Benzoësäure und ein kleiner Theil Harz (Gammaharz). Salzsäure fällt beide aus dieser Lösung, kochendes Wasser entzieht dem Niederschlag die Benzoësäure und lässt das Gammaharz zurück; dasselbe ist schwach elektro-negativ.

Der in wässrigem kohlen sauren Kali unlösliche Theil der Benzoë giebt an Aether das Hauptharz (das Alphaharz) ab, während ein nur im Weingeist lösliches Harz (das Betaharz) zurückbleibt. Beide Harze sind in Ammoniak unlöslich, aber löslich in Aetzkalilauge. Die Menge des Alphaharzes beträgt nach E. Kopp 48 bis 52 Proc., die des Betaharzes 25 bis 28 Proc., die des Gammaharzes nur 3 bis 3,5 Proc. Ausserdem findet sich nach ihm noch ein Deltaharz von brauner Farbe zu 0,5 bis 0,8 Procent in der Benzoë.

Das Alphabenzoeäharz, durch längeres Erhitzen von anhängendem Aether und ätherischem Oel befreit, enthält nach Mulder und van der Vliet $C = 72,77$ bis $72,96$, $H = 6,88$ bis $7,25$ und $O = 19,79$ bis $20,35$ Procent, woraus sie die Formel $C^{70}H^{42}O^{14}$ entwickeln, welche auch $= C^{30}H^{21}O^5 + C^{40}H^{21}O^9$ geschrieben werden kann, d. h. als eine Verbindung von Betaharz $C^{40}H^{21}O^9$ mit Gammaharz $C^{30}H^{21}O^5$. Kocht man nämlich nach van der Vliet die Benzoë hinreichend lange und wiederholt mit wässrigem kohlen sauren Kali, so erhält man zuletzt kein durch Aether aus den ungelösten Rückständen anziehbares Alphaharz mehr, während dafür grössere Mengen von Betaharz unlöslich geblieben sind und Gammaharz in Lösung gegangen ist.

Das Betaharz enthält nach Mulder $C = 72,77$, $H = 6,88$ und $O = 20,35$ Procent, nach van der Vliet $71,50$ bis $72,15$ Proc. C., $6,24$ bis $6,73$ Proc. H und $21,61$ bis $22,15$ Proc. O.

Das Gammaharz enthält nach Mulder $C = 75,17$,

H = 8,57 und O = 16,26 Procent und nach van der Vliet C = 75,01 bis 75,16, H = 8,35 bis 8,54 und O = 16,45 bis 16,49 Procent.

Nach Johnston hat das durch Kochen mit kohlen-saurem Kali und Wasser von Benzoësäure und löslichem Harz befreite, mit Wasser gewaschene und durch Behandlung mit Salzsäure, Essigsäure und Wasser gereinigte Benzoëharz die Formel $C^{40}H^{24}O^8$.

Wird die Benzoë mit Aetzkalk und Wasser gekocht, so löst sich neben Benzoësäure auch ein Harz mit gelber Farbe, dessen Formel $C^{40}H^{30}O^7$, während ein purpurfarbener Harzkalk ungelöst bleibt, dessen Harz, nach Abscheidung durch Salzsäure, Lösen in Alkohol und Abdampfen isolirt = $C^{40}H^{25}O^9$, stark getrocknet = $C^{40}H^{24}O^8$ ist.

Durch weingeistiges Kali trennte Johnston das käufliche Benzoëharz in ein Harz = $C^{40}H^{22}O^9$ und ein solches = $C^{40}H^{30}O^7$; durch weingeistige Bleizuckerlösung in das Harz $C^{40}H^{22}O^9$ und ein Harz = $C^{40}H^{26}O^{10}$.

Nach E. Kopp liefert die Benzoë mit Salpetersäure behandelt Benzoësäure, Bittermandelöl, Blausäure, Pikrinsalpetersäure und gelbes bis weisses Pulver, das bei der Destillation Benzoësäure giebt. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, giebt die Benzoë Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Bei der trocknen Destillation der Benzoë erhält man Phenol, Benzoësäure und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, giebt die Benzoë: 1) eine gepaarte Schwefelsäure, die mit Kalk und Baryt lösliche Salze bildet; 2) ein schön rothes Harz und 3) ein braunes Harz. (E. Kopp.)

Frémy fand im nach dem Verfahren von Unverdorben gereinigten Benzoëharz C = 71,2, H = 6,5 und O = 22,3, d. h. nahe dieselben Zahlen wie für Toluharz und Perubalsamharz. Das gereinigte Harz aus Tolu balsam enthält nach Frémy C = 70,8, H = 6,1 und

O = 23,1. Es färbt sich mit Schwefelsäure, was ganz charakteristisch ist, schön roth.

Das Perubalsamharz enthält C = 71,82, H = 6,78 und O = 21,40. Frémy stellt für dieses Harz die Formel $C^{54}H^{30}O^{12}$ auf.

Die Frémy'schen Zahlen nähern sich den von Mulder und van der Vliet für das Betaharz gefundenen. Für letzteres berechne ich die Formel $C^{28}H^{14}O^6$, welche C = 73, H = 6 und O = 21 Proc. verlangt. Dem Gammaharz gebe ich die Formel $C^{36}H^{24}O^6$, welche C = 75,0, H = 8,3 und O = 16,7 verlangt. Das Alphaharz endlich betrachte ich als $C^{36}H^{24}O^6 + 3 C^{28}H^{14}O^6 = C^{120}H^{66}O^{24}$, welche Formel C = 72,0, H = 6,6 und O = 21,2 Proc. verlangt. Durch Oxydation entstanden aus $C^{28}H^{14}O^6$ 2 Aeq. Benzoësäure = $C^{28}H^{12}O^8$ und aus $C^{36}H^{24}O^6$ 2 Aeq. Zimmtsäure = $C^{36}H^{16}O^8$. Diese Ansicht stimmt mit dem Vorkommen von Zimmtsäure in mancher Benzoë und mit dem Auftreten von Bittermandelöl unter den Oxydationsproducten des Benzoëharzes.

Kopp's Alphatoluharz = $C^{36}H^{19}O^8$ ist wohl richtiger = $C^{36}H^{18}O^8$ und sein Betatoluharz = $C^{36}H^{20}O^{10}$ anzunehmen.

Ueber das Verhalten des Siliciumcalciums und Siliciummagnesiums zu Stickgas und über die Oxydationsstufen des Siliciums;

von

A. Geuther.

Man weiss durch die Untersuchungen von Wöhler und Deville über das Silicium, dass dieses Metalloid im Stande ist, sich in hoher Temperatur mit dem Stickstoff zu vereinigen; man weiss ferner durch Versuche, welche von Briegleb und mir angestellt wurden, dass