lich und bis zur Undurchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem reinen Zinkstäbchen. SO_3 -haltiges Wasser mit einem Hundert Salpetergehaltes thut dies in wenigen Sekunden, gleichbeschaffenes Wasser, welches $\frac{1}{1000}$ Nitrates enthält, im Laufe einer Minute.

Gemäss den Ergebnissen meiner neuern Untersuchungen vermag das Zink oder Kadmium selbst die vollkommen neutralen gelösten Nitrate, die alkalischen nicht ausgenommen, zu Nitriten zu reduciren. Wird Wasser, welches nur $\frac{1}{10000}$ Kalisalpeters u. s. w. enthält, mit Zinkspähnen, am besten mit amalgamirten, einige Zeit geschüttelt, so wird dasselbe, abfiltrirt und durch SO_3 etwas angesäuert, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläuen. Natürlich lassen sich auf diesem Wege noch kleinere Mengen Nitrates in Wasser nachweisen und ich will beifügen, dass bei erhöhter Temperatur die Reduction der gelösten Nitrate rascher als bei gewöhnlicher statt findet, wesshalb man am schnellsten zum Ziele gelangt, wenn das auf Nitrat zu prüfende Wasser mit etwa der gleichen Menge Zinkamalgames einige Zeit unter Umrühren erhitzt wird. Dieses Verfahren verbunden mit dem Kunstgriff des Eindampfens gestattet es, noch verschwindend kleine Mengen eines salpetersauren Salzes im Wasser aufzufinden.

Zur Analyse der Bitterstoffe.

Von

Professor Dr. H. Ludwig.

Um die Trennung der Bitterstoffe von den sie begleitenden Pflanzensubstanzen zu bewirken, ist unter anderen Methoden auch die Fällung durch Gerbsäure in neuerer Zeit mehrfach in Anwendung gekommen. Meines Wissens haben Homolle und Quevenne zuerst und zwar bei der Isolirung des Digitalins auf diese Trennungsmethode aufmerksam gemacht. Walz in Heidelberg benutzte dieselbe später zu demselben Zweck und fand sie hülffreich bei der Abscheidung der Bitterstoffe aus *Cucumis Prophetarum* L. (Prophetin), aus den Coloquinten (*Colocynthin*), aus *Gratiola officinalis* (Gratiolin), aus *Bryonia* (Bryonin, bei welchem schon von Brandes und Firnhaber die Fällbarkeit durch Gerbsäure beobachtet wurde), aus *Convallaria majalis* (Convallamarin) u. s. w.

Auch im Laboratorium meines chemisch-pharmaceutischen Instituts hat sich diese Methode hülffreich erwiesen; so gelang es meinem Assistenten Kromayer, aus dem Wermuth, *Artemisia Absinthium*, den

Bitterstoff (das Absynthiin) durch Gerbsäure zu isoliren, ebenso aus dem Bitterklee, *Menyanthes trifoliata*, das bittere Menyanthin. Als Beispiel zur Erläuterung der Methode wähle ich die Darstellung des letzteren. Der Bitterklee wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die vereinigten geklärten Auszüge werden auf dem Wasserbade etwas concentrirt und nach dem Erkalten mit einem Galläpfelaufguss versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird gesammelt, gut ausgewaschen, mit feingeschlammtem Bleioxyd und Wasser zu dünnem Brei angerührt und das Gemenge im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Die zerriebene Masse wird nun mit Weingeist von 85 Volumprocent ausgekocht, von der filtrirten gelblichgrünen Abkochung der Alkohol abdestillirt, der wässrig weingeistige Rückstand durch Filtration von einem abgeschiedenen gallertartigen Körper befreit und die klare Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich, wenn aller Weingeist verdunstet ist, beim Erkalten als bräunlichgefärbte terpentinartige Masse ab. Diese wird mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, dann wiederholt mit reinem Aether behandelt, so lange letzterer noch etwas aufnimmt. Der Aether entzieht dem rohen Menyanthin eine grüengefärbte harzige Substanz von kratzendem Geschmack. Das im Aether unlösliche Menyanthin wird zur weiteren Reinigung in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung durch eine wässrige Lösung von reiner Gerbsäure gefällt. Der anfangs rein weisse Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin geht beim Umrühren zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Er wird mit Wasser sorgfältig abgewaschen, dann in Alkohol gelöst, die Lösung mit geschlammtem Bleioxyd gemischt und das Ganze im Wasserbade eingetrocknet. Der feinzerriebene Rückstand wird mit Weingeist ausgekocht, die alkoholische Lösung mit Thierkohle heiss behandelt und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Das jetzt farblose Filtrat wird mit etwas Wasser versetzt und der langsamen Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich hierbei nach und nach als eine fast farblose terpentinartige Masse aus, die über concentrirter Schwefelsäure getrocknet fest wird, ohne jedoch Krystalle zu bilden. Es ist luftbeständig, reagirt völlig neutral und schmeckt intensiv und rein bitter. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte trübt sich die Mischung bald, es destillirt ein farbloses Oel über, während die Flüssigkeit in der Retorte gährungsfähigen Zucker enthält. Ein Theil des Menyanthins wird dabei in eine braune harzige Masse verwandelt. Das durch

Spaltung gewonnene Menyanthol besitzt einen angenehmen bittermandelölartigen Geruch. Mit den weiteren Eigenschaften des Menyanthins will ich die Leser hier nicht behelligen, da es hier ja nur darauf ankam, die Methode an einem Beispiele zu erläutern. Herr Kromayer wird an einem anderen Orte seine Erfahrungen über diese Bitterstoffe genauer mittheilen.

Auf meine Veranlassung hat derselbe auch versucht, die gerbsauren Verbindungen des Menyanthins und Absynthiins zur Feststellung des Atomgewichts der beiden Bitterstoffe zu benutzen, was meines Wissens früher noch nicht geschehen ist, da man bisher nur aus den Spaltungsprodukten das Aequivalent dieser Stoffe zu ermitteln suchte. Zwar sind die Gelehrten über das Aequivalent der Gerbsäure selbst nicht einig, um so interessanter war aber der Versuch der Analyse solcher Bitterstoffannate, weil aus ihm möglicherweise auch die richtige Formel der Gerbsäure hervorgehen konnte.

Bei zwei Bitterstoffen hat Kromayer die gerbsauren Verbindungen sowohl, als die reinen Bitterstoffe analysirt und Zahlen erhalten, die ganz gut mit der Aequivalent-Formel $C^{18}H^8O^{12}$ für Gerbsäure stimmen. So für gerbsaures Menyanthin die Formel $C^{66}H^{56}O^{34} + 3C^{18}H^8O^{12}$, während die Analyse des reinen Menyanthins zur Formel $C^{66}H^{54}O^{32}$ führte.

Die Analyse des reinen Absynthiins führte zu der Formel $C^{40}H^{29}O^9$ und diejenige des gerbsauren Absynthiins zu $C^{40}H^{31}O^{11} + C^{18}H^8O^{12}$. Merkwürdig erscheint hierbei die Aufnahme von Wasser bei der Vereinigung mit Gerbsäure. Dies erinnert an die Aufnahme von Wasser bei Vereinigung zweier Salze z. B. der Schwefels. Thonerde Al_2O^3 , $3SO^3 + 18HO$ zu Alaun $= KO, SO^3 + Al_2O^3$, $3SO^3 + 18HO + 6HO$. Die gut charakterisirten Bitterstoffe sind in der That organischen Salzen vergleichbar, in denen die Basis z. B. Zucker, die Säure ein ätherischölgiger Körper von Aldehydnatur, oder ein gerbsäureartiger Körper, ein Farbstoff oder doch ein Chromogen ist. Da nun auch die Gerbsäure als ein solches organisches Salz saurer Natur angesehen werden kann (aus Zucker oder einem gummiartigen neutralen Stoffe und Gallussäure) so haben wir in den gerbsauren Bitterstoffen alaunartige Doppelsalze vor uns.

Geht man näher auf die Formel des Absynthiins ein, so ergibt sich folgende merkwürdige Beziehung dieses Bitterstoffs zu dem ätherischen Oele des Wermuths. Dasselbe besitzt nach der Rectification über Kalk und nach der weiteren Reinigung durch fractionirte Destillation

die Formel des Laurineencamphers $C^{20}H^{16}O^2$, ist aber ein farbloses Oel von $205^\circ C$. Siedepunkt, welches über wasserfreier Phosphorsäure destillirt in das sauerstofffreie Oel $C^{20}H^{14}$ umgewandelt wird (Leblanc). Nun ist aber unser Absynthiin = $C^{40}H^{29}O^9$; dies kann geschrieben werden $C^{20}H^{16}O^4 + C^{20}H^{14}O^6 - HO$.

Unser Absynthiin ist völlig neutral, intensiv bitter, liefert keinen Zucker bei der Behandlung mit Säuren, sondern prachttvoll gefärbte Flüssigkeiten z. B. mit concentrirter Schwefelsäure ein intensiv dunkelblaues Gemisch. Luck's Absynthiin hingegen reagirt sauer und soll die Formel $C^{16}H^{10}O^4 + HO$ haben. Ebensogut, ja noch besser passt die Formel $C^{20}H^{14}O^6$. Es scheint also hier eine Alkoholfamilie vorzuliegen!

Dem Aethylen C^4H^4 , Alkohol $C^4H^6O^2$, Aldehyd $C^4H^4O^2$ und der Essigsäure $C^4H^4O^4$ würden in der Absynthiumgruppe entsprechen:

Sauerstofffreies Wermuthöl = $C^{20}H^{14}$, sauerstoffhaltiges Wermuthöl = $C^{20}H^{16}O^2$, unser neutrales Absynthiin (als Aldehyd der Absynthiumgruppe) = $C^{20}H^{14}O^4$ und Luck's Absynthiin = $C^{20}H^{14}O^6$ (entsprechend der Essigsäure).

Die Analogie ist nicht vollständig, da dem Aldehyd $C^4H^4O^2$ nicht $C^{20}H^{14}O^2$, sondern $C^{20}H^{14}O^4 = \frac{C^{20}H^{16}O^4 + C^{20}H^{14}O^6}{2} - HO$

und der Essigsäure $C^4H^4O^4$ nicht $C^{20}H^{14}O^4$ sondern $C^{20}H^{14}O^6$ parallel geht. Wie Aldehyde reducirt aber das Absynthiin rasch die Silberlösung und säuert sich wohl bei dem Versuch der Abscheidung, worauf es nicht mehr als solches, sondern als das Luck'sche Produkt erhalten wird. Unser Absynthiin liesse sich auch als $C^{20}H^{15}O^3 + C^{20}H^{15}O^5$ ansehen, nämlich als eine Verbindung des Luck'schen sauren Absynthiins mit einer sauerstoffärmeren Säure $C^{20}H^{16}O^4$, die dann zu dem sauerstoffhaltigen Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^2$ in der Beziehung einer Säure zu ihrem Aldehyd stünde.

Wie dem auch sei, die Untersuchungen Kromayers über das Wermuthbitter haben das wichtige Resultat geliefert, dass die unter dem Namen Bitterstoffe zusammengestellten Pflanzenstoffe aldehydartige Körper beherbergen, die sich während der Darstellung unter Einfluss der Luft rasch verändern, sich säuern, verharzen, sich färben. Darum müssen bei ihrer Abscheidung alle langwierigen Prozeduren, energisch einwirkende Säuren und Basen so viel als möglich vermieden, so wie frische Pflanzentheile zu ihrer Gewinnung benutzt werden.

Vom Menyanthin nur noch dies, dass es mit dem Pinipikrin von Kavalier gleiche procentische Zusammensetzung und ähnliche Eigen-

schaften besitzt. Das Nähere über diese Bitterstoffe wird Kromayer an geeignetem Orte veröffentlichen und durch Zahlenangaben obige Formeln rechtfertigen. Hier war es mir nur darum zu thun, auf eine gute Methode zur Gewinnung und zur Ermittlung ihrer rationellen Zusammensetzung aufmerksam zu machen. Wie allem Neuen kleben auch dieser Methode noch Mängel an, die, durch Versuche andrer Chemiker aufgefunden, sich beseitigen lassen werden.

Einige nützliche Apparate.

Von

Professor **O. L. Erdmann.**

(Briefliche Mittheilung).

a) Meine Exsiccatoren sind umgekehrte Glocken, mit dem Knopfe in ein Holzklötzl gesetzt und mit Zinnplatten mit Knöpfen bedeckt. Für den Luftwechsel kann man, so wie es die Figur zeigt, ein mit Chlorcalcium oder Kalkhydrat gefülltes Röhrchen unten am Deckel befestigen. In dem Falle muss derselbe auf seiner unteren Seite einen Ring oder drei Füße zum Schutze des Röhrchens erhalten. Zur Aufnahme der Schwefelsäure dienen mir die bekannten Berliner Porzellangefässe. Auf das in der Mitte derselben befindliche Rohr stecke ich ein Messinggestell mit Messingdrahtnetz, auf das man glühende Tiegel etc. setzen kann.

Fig. 3.

Fig. 4.

b) Beim Glühen, Aufschliessen u. s. w. bediene ich mich mit grossem Vortheile kleiner Thonessen (Fig. 4), in welchen der Tiegel auf einem Triangel von Platindraht steht, der an Platin- oder auch Eisendrahten aufgehängt ist. Die Essen haben 115 Mm. Höhe und 70 Mm. Durchmesser im Lichten. Die Wandung ist 8 Mm. dick. Ich schliesse gewöhnlich — bei sehr starkem Gasdrucke freilich — unter Anwendung der genannten

Thonessen über der einfachen Bunsen'schen Lampe auf.