ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
21. Band, 5. Heft.  
~~~~~

A. Originalmittheilungen.

**Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und
Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Erlangen.**

Von A. Hilger.

II. Ueber Bestandtheile der Pilze, *Lactarius piperratus* und *Elaphomyces granulatus*.

Von Theodor Bissinger.

Die charakteristischen Formen, nicht minder die auffallenden Farben der Pilze, sowie ihre schon frühe beobachteten specifischen, vielfach schädlichen Wirkungen auf den thierischen Organismus haben die Aufmerksamkeit der Chemiker verhältnissmässig frühe auf diese Pflanzenklasse gelenkt. Man war bestrebt, die organischen und anorganischen Bestandtheile der Pilze zu erforschen, um einerseits deren Bedeutung als Nahrungsmittel, andererseits jene Stoffe bestimmt kennen zu lernen, welche die giftigen Wirkungen auf den thierischen Organismus veranlassen.

Zunächst sei versucht, in gedrängter Schilderung an die verschiedenen bis jetzt in den Pilzen beobachteten chemischen Bestandtheile zu erinnern.

Bracconnot,¹ der sich zuerst mit dem Studium der chemischen Constitution der Schwämme befasste, glaubte in dem Zellgewebe der Pilze eine eigenthümliche chemische, der gewöhnlichen Cellulose ähnliche Substanz gefunden zu haben, die er Fungin nannte.

1) Ann. de chimie 79, 267. 80, 273. 84, 257.

Payen¹ wies jedoch im Jahre 1839 und 1830 mit Bestimmtheit nach, dass das Zellgewebe der Pilze nach gehöriger Entfernung der fremden Beimengungen in seiner Zusammensetzung mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimme. Soweit die chemischen Untersuchungen bis jetzt gediehen sind, konnte in den Pilzen keine Stärke constatirt werden. Es wurde wohl ein dem Amylum ähnlicher Körper entdeckt, der Amylomucin genannt wurde.² Einen der Stärke ähnlichen Körper fand Biltz³ in der Hirschtrüffel *Elaphomyces granulatus*; er führt ihn unter dem Namen Inulin auf.

Ludwig und Busse, die ebenfalls die Hirschtrüffel untersuchten, nennen diese Verbindung Mykoinulin.

Aus der Gruppe der Zuckerarten ergaben sich als Bestandtheile Inosit (nachgewiesen von Marmé in *Lactarius piperatus* und *Clavaria crocea*), Mycose und Trehalose, die Ludwig und Busse⁴ ebenfalls im *Elaphomyces granulatus* auffanden. Spätere Arbeiten von Knop, Schnedermann, Pelouze und Liebig ergaben, dass diese Mykose oder Schwammzucker identisch mit Mannit ist, dem auch sonst im Pilzreich weit verbreiteten und oft in beträchtlichen Mengen sich vorfindenden 6werthigen Alkohol. So erhielten ihn Ludwig und Busse⁵ bei der Untersuchung von *Elaphomyces granulatus*. Sie weichten 700 g. des Pilzes mit Wasser auf und leiteten, nachdem sie den mit Thierkohle entfärbten wässerigen Auszug zur Abscheidung der etwa vorhandenen Säuren mit Bleizucker versetzt hatten, in das Filtrat von dem Bleiniederschlag Schwefelwasserstoffgas. Nachdem das Schwefelblei entfernt war, dampften sie das Filtrat zur Syrupconsistenz ein. Es schieden sich Krytalle aus, welche ausgewaschen und mit Weingeist gekocht sich bis auf einen geringen Rückstand lösten. Die Lösung lieferte beim Erkalten fast reinen Mannit. Auch Böttger⁶ erkannte den krystallisirbaren Süsstoff der Hirschtrüffel als Mannit. W. Thörner⁷ wies Mannit nach in *Agaricus integer*. Als er nämlich in Folge einer Untersuchung über *Agaricus*arten, bei der er es zunächst auf

1) Ann. de chimie 85, 5.

2) Compt. rend. 88, 759 u. 984.

3) Trommsdorff, neues Journal der Pharm. 11. Bd.

4) Arch. Pharm. 189. 24.

5) Ebend.

6) Beiträge zur Chemie u. Physik 44. 123.

7) Berl. Ber. XI. 533.

Erkennung der die Farbe bedingenden Substanz abgesehen hatte, auch *Agaricus integer* nach dieser Richtung untersuchte, machte er die Entdeckung, dass dieser Pilz neben einem nicht erkannten basischen Körper grosse Mengen von Mannit enthält. Müntz fand Mannit in *Penicilium glaucum*.

Man sieht aus diesen Thatsachen, wie verbreitet Mannit in dieser Pflanzenklasse vorkommt, so dass schon darauf aufmerksam gemacht wurde, die so leicht zu beschaffenden Pilze als Quelle zur Gewinnung von Mannit zu benutzen.

Bzüglich der in den Pilzen vorkommenden Säuren giebt Braconnot in seinen in den Jahren 1811 — 1813 veröffentlichten Untersuchungen über die chemische Constitution der Pilze folgende Notiz.

Er constatirte ausser dem oben erwähnten, irrthümlich für einen der Cellulose verwandten Körper gehaltenen Fungin das Vorhandensein zweier organischen Säuren, die er Boletsäure und Pilz- oder Schwammsäure nannte. Die letztere Säure ist nach seinen Untersuchungen farblos, sehr sauer und bildet leicht zerfliessliche, nicht krystallisirbare Massen; sie wurde von ihm aus dem ausgepressten Saft des Schwammes nach dem Erwärmen zur Ausscheidung des Eiweisses, Einkochen zur Syrupconsistenz, Behandeln mit Alkohol, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd, Zersetzen mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure, mehrmaligem Umkrystallisiren mit Ammoniak und abermaligem Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd und Zersetzen des zuletzt erhaltenen Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Dieser einige Jahre unter den organischen Säuren aufgeführte Körper wurde wieder fallen gelassen. Denn im Jahre 1854 fand Des-saignes¹ in *Boletus pseudoignarius* 2 Säuren Citronensäure und Apfelsäure und stellte die Identität der letzteren mit der Pilzsäure Braconnots als festbewiesen hin. Gobley² und Lefort³ konnten diese Behauptung nur bestätigen; beide Forscher fanden neben den beiden Säuren Braconnots in *Agaricus campestris* auch noch Fumarsäure.

Auch die zweite von Braconnot behauptete Säure, seine Boletsäure, konnte ihre Berechtigung nicht behaupten. Zu ihrer Dar-

1) Compt. rend. 37. 782.

2) Gaz. med. de Paris 1856. No. 6.

3) Journ. Pharm. et chim. 19. 190.

stellung fällte Braconnot den heissen Auszug des Schwammes mit Bleizucker, filtrirte den Niederschlag ab, wusch kalt aus und kochte ihn mit Wasser. Darauf wurde wieder heiss filtrirt und das Filtrat in die Kälte gestellt. Es schieden sich Krystalle aus, die unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Das Filtrat von dem Schwefelwasserstoffniederschlag wurde verdunsten lassen. Die Säure löst sich nach seinen Angaben in 200 Thl. kaltem und 180 Th. heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie krystallisirt in Nadeln, ist geruchlos und reagirt sauer.

Auch Bolley,¹ der die Pilze *Clavaria flava* und *Agaricus piperatus* untersuchte, gewann aus letzterem eine wohlkrystallisirte Säure, die nach der Elementaranalyse mit Fumarsäure übereinstimmte. Auf Grund der in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der in den Schwämmen enthaltenen Säuren“ zusammengestellten Angaben der Eigenschaften der Boletsäure und Fumarsäure glaubt Bolley auch diese beiden Säuren für identisch halten zu müssen. In *Clavaria flava* hat er Oxalsäure nachgewiesen. Lefort² fand Aepfelsäure und Citronensäure in *Tuber cibarium*. Des-saignes³ hatte, wie schon oben erwähnt, diese Säuren in *Boletus pseudoignarius* constatirt.

Aus der Reihe der Fettsäuren sind bis jetzt folgende Säuren als Bestandtheile der Pilze entdeckt worden:

Mannassewitz⁴ wies die bis jetzt in keiner grossen Anzahl von Pflanzen aufgefundene Ameisensäure im Mutterkorn nach.

Bornträger⁵ giebt als einen Bestandtheil des Fliegenschwammes (*Agaricus muscarius*) Propionsäure an. Auch Leucin ist in gewissen Pilzen aufgefunden worden. Burgemeister⁶ und Buchheim haben Leucin im Mutterkorn nachgewiesen.

W. Thörner,⁷ der im Jahre 1878 in einer *Agaricus*-Art Mannit in so beträchtlicher Menge vorfand, dass ihm dieser Pilz für Gewinnung von Mannit eine gute Quelle zu sein scheint, hat bei einer späteren Untersuchung desselben Pilzes im Jahre 1879 eine Säure

1) Ann. d. Chemie u. Physik 86. 44.

2) Journ. d. Pharm. u. Chem. 31. 440.

3) Compt. rend. 37. 782.

4) Journ. f. Pharm. 1867. 20.

5) N. Jahresb. d. Pharm. 8. 222.

6) Flückiger, Pharmacognosie. 2. Aufl. 2. Bd.

7) Berl. Ber. XI. 533 u. Berl. Ber. XII. 1634.

entdeckt, für die er die Formel $C^{15}H^{30}O^3$ angiebt, und welcher er in die Reihe der Fettsäuren stellt. Er gewann die Säure aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Mannit, indem er die dunkelbraune Lösung, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt war, zur Trockene verdampfte und darauf den noch vorhandenen Mannit mit Wasser auszog. Nach Auskochen mit Salzsäure wurde der weisse Filterrückstand in Natronlauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure als schwach gelblich gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel erhalten. Nach Reinigen und Umkrystallisiren schmolz die Fettsäure bei $69,5^{\circ} - 70^{\circ} C$. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nadelchen, die leicht in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, kochenden Alkohol und Eisessig löslich sind. Aus diesen Lösungsmitteln fällt sie wieder mehr oder minder krystallisirt aus.

Auch Säuren mit noch höherem Kohlenstoffgehalt wurden als Bestandtheile des in manchen Pilzen vorhandenen Fettes nachgewiesen.

Herrmann¹ verseifte das fette Oel, das er durch Extrahiren des Mutterkorns mit Aether gewonnen hatte und erhielt so nach Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure und Trennung der fetten Säuren von der wässrigen Flüssigkeit im Filtrat von dem in dieser wässrigen Lösung sich absetzenden Bodensatz, den er für die färbende Materie hielt, bei der freiwilligen Verdunstung den Geruch von Essigsäure und Buttersäure. Die butterartigen Fettsäuren selbst ergaben Palmitin- und Elaïnsäure in der Mischung 3 Mol. Elaïn auf 1 Mol. Palmitin. Nach Verjagen der flüchtigen Säuren, Essigsäure und Buttersäure fand sich das von den fetten Säuren gebunden gewesene Glycerin. Von den bis jetzt in den Pilzen aufgefundenen Säuren ist übrigens keine als einer besondern Species eigenthümliche erkannt worden.

Noch kurz will ich die manche Pilze charakterisirenden, gesundheitsschädlichen organischen Stoffe berühren, die theils mit aller Bestimmtheit zu den wahren Alkaloiden gerechnet werden müssen, theils in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht klar erkannt sind. Besonders grosses Verdienst in dieser Hinsicht erwarben sich Dragendorff und v. Podwissotzky. Sie erkannten als den wirksamen Bestandtheil im Mutterkorn eine Säure, die sie Scelerotinsäure

1) Wittstein, Vierteljahresbericht VIII. 481 — 497.

nannten. Ebenso haben Schmiedeberg & Harnack einen wesentlichen Bestandtheil des Fliegenpilzes in dem Muscarin erkannt.

Wenzell¹ ferner giebt in seiner Abhandlung über die wirk samen Bestandtheile des Mutterkorns als solche die beiden Alkaloïde Ergotin und Ecbolin an; indess scheinen beide ein und dieselbe Substanz² zu sein. Bezüglich der Farbstoffe sind viele Untersuchungen geliefert worden, die mehr oder minder nur Namen gebracht, ohne die Natur und Zusammensetzung der färbenden Substanzen aufzuklären.

Endlich möge noch ein im Mutterkorn aufgefundener, in manchen Samen anderer Pflanzen vorkommender und in Bezug auf seine pflanzenphysiologische Bedeutung noch nicht aufgeklärter Körper zu erwähnen, das Cholesterin, das von Stahl und Höhn³ nachgewiesen wurde.

Meine Untersuchungen beschäftigen sich zunächst mit einer in *Lactarius piperatus* Fr., dem Pfefferschwamm, vorkommenden Fettsubstanz. Daran reihen sich die Resultate einer Aschenanalyse des nämlichen Pilzes. Das mir zur Verfügung gestandene Material stammt aus der Umgegend von Wunsiedel; ich habe es durch die Güte des Herrn Dr. Kellermann daselbst erhalten, der mir auch eine Probe Rohfett dieses Pilzes zur Verfügung stellte. Zu gleicher Zeit stand mir eine Quantität Hirschtrüffel, *Elaphomyces granulatus*, zu Gebote, die auf ihren Gehalt an Mannit untersucht wurde. Herr Prof. Dr. Reess hatte die Freundlichkeit mir solche zu überlassen. Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit beiden Herren meinem Dank auszusprechen.

Das Fett von *Lactarius piperatus*.

Die Extraction des Fettes aus dem Pilze erfolgte mit Aether in dem Drechsel'schen Apparate, der hier gute Dienste leistete. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb in der Retorte eine braune fettige Masse, die sich grösstentheils in Alkohol löste. Der hierbei verbleibende Rückstand bildete eine braune, zähe, harzige Masse, die

1) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1865. Bd. 14. 18.

2) Blumberg, Dissertation über die Alkaloïde des Mutterkorns. Dorpat 1878.

3) Arch. f. Pharm. 187, 36.

sich in Aether löste, aber nach Verdunsten desselben dieselbe Beschaffenheit wie vorher behielt. Die braune Fettmasse, die in der Retorte nach Abdestilliren des Aethers blieb, wurde, nachdem dieselbe in Alkohol gelöst und, nachdem diese Lösung von der eben erwähnten unlöslichen Masse abgegossen war, mit Aetzkali verseift. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil durch Erwärmen beseitigt war, schied sich beim Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure, wobei ein zu grosser Ueberschuss vermieden wurde, ein in dunkelbraunen Tropfen auf der Oberfläche der Lösung schwimmendes Oel aus, das in der Kälte zu festem, sprödem Kuchen erstarrte. Die erstarrten Massen wurden weggenommen und nochmals mit Aetzkali verseift. Die wässrige Lösung der Seife wurde mit Wasser stark verdünnt. Nach einiger Zeit zeigte sich in der dunkelbraunen Lösung eine silberglänzende schleimige Ausscheidung, die sich erst nach mehrtägigem Stehen absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die letzten Antheile derselben durch Absaugen entfernt. Das Filtrat und die abfiltrirten Krystallmassen wurden getrennt von einander verarbeitet. Zu besserer Uebersicht bezeichne ich die letztgenannten Krystallmassen, die sich aus der Kaliseife nach Zersetzen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser ausgeschieden haben, mit I, das Filtrat davon mit II.

Die krystallinische Ausscheidung I.

Wir haben es bei dieser Substanz jedenfalls mit einem in kaltem Wasser schwer löslichen Kalisalz zu thun. Dasselbe löste sich in heissem Wasser, fiel beim Erkalten allmählich wieder aus, löste sich ferner in heissem Alkohol, in Chloroform und in heissem Eisessig. Die Lösung in Eisessig wurde mit Wasser verdünnt und erwärmt. Es schieden sich auf der Flüssigkeit gelbe durchsichtige Fetttropfen ab. Sie wurden auf dem Filter durch Waschen mit heissem Wasser von der Essigsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt weisse, glänzende Schüppchen, die bei 68° C. schmolzen.

Ein Theil davon wurde zur Vornahme einiger Vorversuche abermals in Alkohol gelöst und mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron versetzt. In der Kälte erstarrte die ganze Lösung zu einer weissen Gallerte. Nachdem nun auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft war, wurde die trockne Masse mit Alkohol extrahirt, vom ungelösten kohlen sauren Natron abfiltrirt und,

damit beim Erstarren der Lösung das etwa noch vorhandene Natronsalz in Lösung bleibe, mit etwas Wasser verdünnt. Aus dem durch Abpressen von anhaftendem Alkohol befreiten Natronsalz wurden zunächst verschiedene Metallsalze der hier jedenfalls vorliegenden Fettsäure dargestellt. So stellte ich ein Kupfer-, Blei-, Silber- und Barytsalz dar, indem die heisse, alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit Lösungen von Kupfervitriol, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und essigsäurem Baryt versetzt wurde. Die Niederschläge wurden mit destillirtem Wasser gut gewaschen. Alle diese Salze bildeten voluminöse Niederschläge, von denen das Kupfersalz hellblau, die übrigen weiss waren, sämmtliche amorph. Die Analysen dieser Salze ergaben:

Kupfersalz:

I. 8,59 % Cu	II. 8,74 % Cu
--------------	---------------

Bleisalz:

I. 26,37 % Pb	II. 26,91 % Pb
III. 27,70 - Pb	IV. 28,17 - Pb

Silbersalz:

I. 28,04 % Ag	II. 27,65 % Ag
---------------	----------------

Barytsalz:

I. 19,66 % Ba	II. 20,07 % Ba.
---------------	-----------------

Die vorliegenden Resultate der Untersuchung dieser Salze lassen zunächst keinen directen Schluss über die Natur der hier vorliegenden Fettsäure zu, weshalb ein eingehendes Studium nach den Vorschlägen von Heintz durch partielle Fällung mittelst der Acetate von Baryum und Magnesium nothwendig wurde. Die dazu verwandte Substanz (I.) wog 3 g. Da wegen ihrer festen krystallinischen Beschaffenheit Oelsäure als Bestandtheil ausgeschlossen war, wurde sie direct in soviel Alkohol gelöst, dass sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nichts mehr ausschied. Die so bereitete Lösung wurde nun heiss mit dem dreissigsten Theil des Gewichtes an essigsaurer Magnesia in alkoholischer Lösung versetzt. Es trafen hierbei auf 3 g. Fettsäuren 0,01 g. essigsäure Magnesia. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Das Filtrat wurde nun nach jedesmaligem Abstumpfen der entstandenen freien Essigsäure mit Ammoniak abermals mit Magnesiumacetat versetzt und diese Operation 9mal wiederholt.

Nachdem der letzte Niederschlag abfiltrirt war und essigsäure Magnesia keinen Niederschlag mehr gab, wurde Baryumacetat als weiteres Fällungsmittel angewandt. Ich nahm den zwanzigsten Theil des Gewichts der anfangs in Alkohol gelösten Säure an Baryumacetat, in diesem Falle waren 0,15 g. Mit dieser Menge von Baryumacetat in conc. wässriger Lösung erhielt ich noch zwei Fällungen.

Es resultirten im Ganzen 10 Fällungen mit Magnesiumacetat und 2 mit Baryumacetat, welche ich mit den Nummern I—XII. bezeichne.

Fällung I.

Diese Fällung ergab nur einen geringen Niederschlag, der eben ausreichte, um zwei Magnesiabestimmungen und eine Schmelzpunktbestimmung der aus dem Salz durch Salzsäure freigemachten Säure zu machen.

I.	8,04 % MgO	} Mitte
II.	8,09 - MgO	
		} 8,06.

Berechnet man nun aus der von W. Thörner in *Agaricus integer* aufgefundenen Säure $C^{15}H^{30}O^2$ dasselbe Verhältniss, so ergaben sich für das Magnesiumsalz dieser Säure 7,90 % MgO. Ich glaube danach behaupten zu dürfen, dass ich hier dieselbe Säure vor mir habe, da auch der Schmelzpunkt in der für die von Thörner gefundenen Säure verlangten Grenze liegt.

Die aus dem Salz freigemachte Säure schmolz bei 69—70° C.

Fällung II.

Die Magnesiabestimmungen der 2. Fällung ergaben:

I.	8,03 % MgO	} Mittel
II.	8,10 - MgO	
		} 8,06 MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° und 70° C.

Fällung III.

I.	7,98 % MgO	} Mittel
II.	7,69 - MgO	
		} 7,88 % MgO.

Schmelzpunkt der freien Säure = 69°—70° C. Die Resultate dieser dritten Fällung nähern sich der theoretischen Berechnung von MgO für die Säure $C^{15}H^{30}O^2$, ebenso wie 1 und 2.

Bei den folgenden Fällungen ergaben sich nachstehende Resultate:

Fällung IV.

I.	6,91 % MgO	} Mittel
II.	6,79 - MgO	
		6,86 %.

Fällung V.

I.	6,92 % MgO	} Mittel
II.	6,95 - MgO	
		6,98 % MgO.

Fällung VI.

I.	6,39 % MgO	} Mittel
II.	6,26 - MgO	
		6,33.

Fällung VII.

ergab zu wenig Niederschlag, um eine Bestimmung davon machen zu können.

Der Schmelzpunkt der freien Säuren lag stets bei 69° — 70° C.

Diese Abweichung von den für $C^{15}H^{80}O^2$ geforderten Procentzahlen gerade in den letzten Fällungen mag ihren Grund in der Bildung von Gemengen saurerer und basischer Salze haben, da die Bildung neutraler Salze der organischen Säuren der Fettreihe, wie die Erfahrung gelehrt hat, zuweilen nicht glatt verläuft, sondern sich gerne Gemenge verschiedener Sättigungsstufen bilden.

Fällung VIII.

Die Resultate dieser achten Fällung dürften wieder die Resultate, die die ersten 3 Fällungen gaben, unterstützen. Ich erhielt:

I.	7,97 % MgO	} Mittel
II.	7,70 - MgO	
		7,88 % MgO.

Nach dem Zersetzen des Magnesiumsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der freien Säure aus Alkohol schmolz diese wie die übrigen Portionen bei 69° — 70° C.

Fällung IX.

Das erhaltene Salz entspricht, wie die Bestimmungen zeigen, den Anforderungen, welche die 15 Kohlenstoffatome enthaltende Säure stellt.

I.	7,82 % MgO	} Mittel
II.	7,75 - MgO	
		7,78 % MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure ist 69° — 70° C.

Fällung X.

Die letzte Fällung mit Magnesiumacetat ergab folgende Resultate:

I.	8,10 % MgO	} Mittel
II.	8,50 - MgO	
		8,30 % MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure stimmt mit dem der Säure $C^{15}H^{30}O^2$ überein.

Fällung XI.

Die erste Fällung mit Baryumacetat ergab folgende Zahlen:

I.	28,07 % BaO	} Mittel
II.	27,82 - BaO	
		27,94 % BaO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° und 70° C.

Fällung XII.

I.	27,85 % BaO	} Mittel
II.	27,90 - BaO	
		27,82 % BaO.

Nach Zersetzen des Salzes mit Salzsäure fand ich den Schmelzpunkt der freien Säure bei 69° — 70° C.

Berechnet man für die Formel $(C^{15}H^{29}O^2)^2Ba$ die Procentverhältnisse an BaO und Ba, so verlangt $(C^{15}H^{29}O^2)^2Ba$: 24,71 % BaO und 22,15 % Ba. Die Differenz der zwischen den von mir gefundenen Zahlen der Procente an BaO und der theoretischen Menge scheint auch hier auf Rechnung von Gemischen saurer und basischer Salze zu setzen sein. Auch Thörner schiebt das Schwanken seiner Barytbestimmungen auf die Bildung solcher basischen oder sauren Salze. Obwohl er nämlich die Darstellung von Salzen aus seiner gefundenen Säure unter ganz gleichen Bedingungen mehrmals vornahm, erhielt er doch ganz schwankende Resultate bei der Analyse dieser Salze. So giebt er als Resultat der Analysen seiner dargestellten Salze folgende Procentzahlen an: 25,5 % Ba, 25,8 % Ba, 24,1 % Ba und 27,7 % Ba. — Auch für das Bleisalz erhielt er ein mit der theoretischen Menge nicht übereinstimmendes Resultat. Während das $C^{15}H^{29}O^2 Pb$ 30,04 % Pb verlangt, erhielt er nur 27,73 % Pb.

Diese Differenzen scheinen ebenfalls ihren Grund in der Bildung von Salzen mit nicht constanter Zusammensetzung zu haben. Denn auch ich erhielt bei den Analysen gesondert von einander dargestellter Bleisalze ebenso wenig übereinstimmende Zahlen.

So erhielt ich, wie schon oben angegeben, bei der Untersuchung der Bleisalze:

I.	26,37 % Pb	II.	26,91 % Pb
III.	27,70 - Pb	IV.	28,17 - Pb.

Den Schmelzpunkt des Bleisalzes fand ich übereinstimmend mit den Angaben Thörners zwischen 113° und 114° C.

Auch für die übrigen von mir dargestellten Salze, die wie oben angegeben folgende Zahlen lieferten:

I. 8,59 % Cu	II. 8,74 % Cu
I. 28,04 - Ag	II. 27,65 - Ag
I. 19,66 - Ba	II. 20,07 - Ba

scheint die Vermuthung Thörners giltig zu sein, dass wir es auch hier nicht mit Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu thun haben. Es mögen auch hier Gemenge verschieden constituirter Salze vorliegen. Zum Vergleich gebe ich die noch fehlenden, für die Säure $C^{15}H^{30}O^2$ berechneten Zahlen an:

$$(C^{15}H^{29}O^2)^2Cu = 11,07 \% Cu$$

$$(C^{15}H^{29}O^2)Ag = 30,97 - Ag$$

$$(C^{15}H^{29}O^2)^2Ba = 22,13 - Ba.$$

Ich glaube auf Grund dieser Resultate annehmen zu dürfen, dass die Säure, die in dem Kaliumsalze enthalten ist, welches aus der stark mit Wasser verdünnten Seife ausfiel, identisch mit der von Thörner entdeckten Säure $C^{15}H^{30}O^2$ ist und dass ferner nur diese einzige Fettsäure als Bestandtheil vorliegt. Ich gehe nun zu dem in Lösung gebliebenen Theil der ursprünglichen Seife, zu II. über, der von der ausgeschiedenen krystallinischen Masse (I.) getrennt worden war.

Dieses Filtrat wurde zunächst mit Schwefelsäure zersetzt. Es schieden sich auf der Oberfläche schwimmende, dunkelbraune Fettmassen ab, die in der Kälte erstarrten. Nachdem sie abgehoben waren, wurden sie in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Durch Abkühlen der entfärbten Lösung schied sich der grösste Theil der gelösten Fettsubstanz als noch ganz blass bräunlich gefärbte, krümlige Massen ab.

Diese Krystallmassen wurden nun zunächst aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei $67^{\circ}C$.; nach mehrmaligem Umkrystallisiren stieg ihr Schmelzpunkt auf $69^{\circ}C$.

Für die weitere Verarbeitung wurde derselbe Weg wie bei I. eingeschlagen. Es wurden 2,5 g. der zu untersuchenden Substanz wiederum in soviel Alkohol gelöst, dass sich nach längerem Stehen nichts ausschied, und diese Lösung dann mit $\frac{1}{30}$ Theile des Gewichtes der gelösten Fettsäuren an Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung versetzt. Ich erhielt so 6 Fällungen. Nachdem Magnesiumacetat keine Fällung mehr gab, versuchte ich, mit Baryumacetat

auszufällen, konnte aber nur eine und zwar ganz schwache Fällung erhalten. Die Magnesium- respect. Baryumbestimmungen der einzelnen Fällungen ergaben nachstehende Resultate:

Fällung I.

I.	8,89 % MgO	} Mittel
II.	8,95 - MgO	

Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure, auf ihren Schmelzpunkt untersucht, ergab ihn bei 69° — 70° C.

Fällung II.

I.	9,39 % MgO	} Mittel
II.	9,45 - MgO	

Auch diese Fällung ergab für die freie Säure den Schmelzpunkt 69° bis 70° C.

Fällung III.

I.	7,35 % MgO	} Mittel
II.	7,40 - MgO	

Während Fällung 1 und 2 mit den für die Säure $C^{15}H^{30}O^2$ berechneten Procentzahlen nicht übereinstimmen, ergaben die aus Fällung 3 erhaltenen Resultate Zahlen, welche mit dem für $C^{15}H^{30}O^2$ berechneten Magnesiumoxyd = 7,90 % ziemlich übereinstimmen.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° — 70° C.

Fällung IV.

I.	7,61 % MgO	} Mittel
II.	7,89 - MgO	

69° — 70° C. ergab sich als Schmelzpunkt der zugehörigen freien Säure.

Fällung V.

I.	7,73 % MgO	} Mittel
II.	7,65 - MgO	

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag bei 69° C.

Fällung VI.

Bei dieser Fällung war der Niederschlag so gering, dass die Analyse auf ihre Richtigkeit keinen Anspruch machen darf. Ich führe sie indess an:

9,27 % MgO.

Fällung VII.

Diese Fällung gab 24,64 % BaO, welches Resultat mit den aus $(C^{15}H^{29}O^2)^2Ba$ berechneten Procenten BaO, nämlich mit 24,71 % BaO, übereinstimmt.

Den Schmelzpunkt der freien Säure fand ich zwischen 69° und 70° C.

Die vorliegenden Resultate berechtigen ebenfalls zum Ausspruche, dass die Fettsäure, welche als Bestandtheile des Filtrates II. vorhanden war, die Formel $C^{15}H^{30}O^2$ besitzt, d. h. die Säure Thörner's ist.

Die weitere Bestätigung dieser Thatsache geben die von mir ausgeführten Elementaranalysen der reinen Säure, welche folgendes Resultat ergaben:

1) 0,134 g. Substanz gaben 0,366 Kohlensäure und 0,1536 Wasser.

2) 0,1405 g. Substanz gaben 0,387 Kohlensäure und 0,1583 Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden		Berechnet.
	1.	2.	$C^{15}H^{30}O^2$
Kohlenstoff . .	74,48	74,66	74,38
Wasserstoff . .	12,73	12,51	12,39
Sauerstoff . .	12,79	12,83	13,24.

Nach diesen Untersuchungen ist wohl anzunehmen, dass das Fett der Gattung *Lactarius* hauptsächlich dieses Glied der Fettsäurenreihe, nämlich $C^{15}H^{30}O^2$ enthält.

Flüchtige Fettsäuren.

Es blieb nun noch übrig, das Filtrat von der abgeschiedenen, festen Fettsäure zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde das die flüchtigen, in Wasser löslichen Säuren enthaltende Filtrat bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron versetzt und auf die Hälfte concentrirt. Die so erhaltene Lösung, die die flüchtigen Fettsäuren in Form der Kalisalze enthalten musste, zersetzte ich, da sich beim Erhitzen einer Probe mit Alkohol und Schwefelsäure ein esterartiger Geruch zu erkennen gab, mit Schwefelsäure in einer Retorte und destillirte ab. Das Destillat, welches schwachsaure reagierte und ganz deutlich nach Buttersäure roch, neutralisirte ich mit kohlensaurem Baryt, um ein Barytsalz der flüchtigen

Säure zu erhalten. Das Filtrat von dem überschüssigen kohlensauren Baryt wurde concentrirt und verdunsten lassen. Es schieden sich undeutliche Krystallmassen aus, die jedoch zu gering waren, um eine Barytbestimmung machen zu können. Eine Probe des Barytsalzes gab mit Schwefelsäure erhitzt einen so intensiven Geruch nach Buttersäure, dass ich mit Bestimmtheit das Vorhandensein dieser Säure constatiren konnte. Andere flüchtige Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, auf die ich nach den von Prof. Dr. v. Gorup-Besanez in seiner „Anleitung zu qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse“ angegebenen Methoden prüfte, konnte ich nicht finden.

Glycerin.

Der Rückstand, der in der Retorte nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren blieb, wurde aus der Retorte genommen und auf dem Wasserbad bis auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Wenn Glycerin vorhanden war, so musste es sich in diesem Theil des Filtrates von der festen Fettsäure finden lassen. Zum Nachweis desselben behandelte ich die Lösung auf folgende Weise:

Ich neutralisirte zunächst möglichst genau mit kohlensaurem Baryt. Darauf dampfte ich unter Zusatz von gekörntem kohlensaurem Kalk bis zu starker Concentration auf dem Wasserbad ein. Die weitere Concentration bis zur Syrupconsistenz geschah bei 40° C. im Luftbad. Völlige Trockenheit stellte ich durch mehrtägiges Stehenlassen unter dem Recipienten der Luftpumpe her.

Nachdem nun so der Rückstand ganz wasserfrei geworden, zog ich ihn mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Aether aus. Nach dem Verdunsten des Alkohol und Aether hinterblieb eine dickflüssige, braungefärbte Masse. Um das Glycerin daraus rein zu erhalten, setzte ich, nachdem ich mit etwas Wasser verdünnt hatte, solange essigsäures Blei zu, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das in Wasser suspendirte Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat stark concentrirt. Um es völlig von Wasser zu befreien, liess ich es längere Zeit über Schwefelsäure unter der Luftpumpe stehen. Es hinterblieb wiederum eine bräunliche, zähe Flüssigkeit.

Zum bestimmten Nachweis des Glycerin wurde ein Theil in einem engen Röhrchen mit Phosphorpentoxyd erhitzt. Ich konnte so ganz deutlich den charakteristischen Geruch des Acroleins wahr-

nehmen. Setzte ich ferner zu Phenol, dem ich einen Theil, der auf Glycerin zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt hatte, eine gewisse Menge Eisenoxydsalzlösung, so trat die für alle Phenole charakteristische Violettfärbung nicht ein. Ich habe so mit Bestimmtheit das Glycerin nachgewiesen.

Auffallend ist, in welcher geringer Menge sich dasselbe vorfand, und es zwingt diese Thatsache zu dem Schlusse, dass die gefundene feste Fettsäure nicht ausschliesslich als Glycerid, sondern zum grössten Theil in freiem Zustand vorhanden sein musste.

Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen der aus Alkohol umkrystallisirten, festen Fettsäure und der Reste der dargestellten Salze erhielt ich einen Körper, der sich ganz anders verhielt als die untersuchte Fettsäure. Es krystallisirte aus der alkoholischen Lösung der durch Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen, in Wasser unlöslichen Abscheidung in der Kälte nach einigem Stehen aus. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, die denen des Cholesterin ganz ähnlich waren. Es lag also die Vermuthung nahe, dass ich es vielleicht mit dieser Verbindung zu thun hätte. Allein schon die Schmelzpunktbestimmung stellte diese Vermuthung als sehr unwahrscheinlich hin. Die Krystalle schmolzen nämlich schon bei 36° — 37° C., während Cholesterin erst bei 145° C. schmilzt. Eine Herabminderung des Schmelzpunktes durch Verunreinigungen lag auch nicht vor, da die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle jedesmal den Schmelzpunkt 36° — 37° C. zeigten. Auch angestellte Reactionen ergaben ein negatives Resultat. So zeigten die Krystalle nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure selbst nicht unter dem Mikroskope die geringste Spur einer Färbung, welche sie hätten geben müssen, wenn ich Cholesterin vor mir gehabt hätte. Auch auf Zusetzen von Jodlösung trat keine Veränderung ein.

Ich krystallisirte nun einen Theil nochmals aus Alkohol um, trocknete die bei entsprechender Concentration abgeschiedenen Krystallmassen sorgfältig über Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt lag wiederum zwischen 36° — 37° C.; auf dem Platinblech hinterliessen die Krystalle keinen Rückstand. Die Verbrennung dieses Körpers ergab folgendes Resultat:

1) 0,116 g. angew. Substanz gaben 0,337 g. Kohlensäure; die Wasserbestimmung dieser Analyse war durch einen unglücklichen Zufall nicht zu gebrauchen.

2) 0,1295 g. Substanz gaben 0,374 g. Kohlensäure und 0,1565 g. Wasser.

3) 0,1254 g. Substanz gaben 0,3632 g. Kohlensäure und 0,1547 g. Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden.		
	1.	2.	3.
Kohlenstoff . .	79,22	78,76	78,98
Wasserstoff . .	—	13,42	13,70
Sauerstoff . .	—	7,82	7,32
	<hr/>		
		100,00	100,00.

Zum weiteren Studium dieses Körpers versuchte ich einige Salze darzustellen, da ich zunächst an das Vorhandensein einer Säure dachte. Ich löste ihn zu diesem Zweck in soviel Alkohol, dass sich in der Kälte nichts ausschied, und setzte eine concentrirte Lösung von essigsauerm Baryt hinzu. Ich erhielt einen Niederschlag. Vermuthend, dass ich ein Salz erhalten habe, filtrirte ich und wollte durch Waschen mit Wasser den überschüssigen, essigsaueren Baryt entfernen. Es löste sich jedoch der grösste Theil des Niederschlags. Auf dem Filter blieb eine fettige, anklebende Masse zurück. Im Filtrat, das ich vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und dann zur Trockene verdampft habe, konnte ich durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nichts gelöst erhalten. Den auf dem Filter zurückgebliebenen Rest löste ich in Alkohol. Nach dem Auskrystallisiren erhielt ich die bei 36° — 37° C. schmelzende Substanz wieder.

Ebenso resultatlos waren die Versuche, mittelst alkoholischer Bleiacetatlösung ein Salz herzustellen.

Die Frage, ob wir in dem eben beschriebenen unbekannten Körper eine Säure zu vermuthen haben, dürfte demnach durch die Constaturung seiner Unfähigkeit, Salze zu bilden, hinlänglich entschieden sein. Welche Zusammensetzung aber dem fraglichen Körper zukommt, darüber kann ich bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen. Da die Identität mit irgend einer Säure ausgeschlossen war, lag die Vermuthung nah, der unbekannte Körper sei entweder ein Alkohol oder ein Ester, vielleicht der gefundenen Säure $C^{16}H^{30}O^2$ selbst. Es wäre denkbar, dass vielleicht der Alkohol mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome anzunehmen wäre. Die Berechnung der Procente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

stoff für den entsprechenden Alkohol $C^{15}H^{31}(OH)$ liefert allerdings den gefundenen Werthen sich nähernde Resultate. Sie ergibt:

C	H	O	
78,95	14,03	7,02	
während ich:			Mittel:
78,98	13,70	7,32	} C 78,87 H 13,56 O 7,57
	und		
78,76	13,42	7,82	

erhielt. Versucht man aber aus dem Mittel der gefundenen Procentzahlen das einfachste Verhältniss der einzelnen Elemente zu berechnen, indem man die gefundenen Procente mit den Atomgewichten dividirt und den niedrigsten Quotienten als 1 setzt, so erhält man in ganzen Zahlen:

C	H	O
14	29	1

Denn die Berechnung ergibt:

C	H	O
78,87	13,56	7,57
6,56	13,56	0,47
13,95	28,85	1.

Ich fände also 1 Atom C und 3 Atome H zu wenig, um $C^{15}H^{32}O$ zu erhalten.

Würde ich aber den Wasserstoff als ein wenig zu niedrig gefunden betrachten und statt der 29 Atome H 30 Atome annehmen, so würde die Atomenzahl zu einem Alkohol $C^{14}H^{30}O$ führen. Nehme ich die erste Analyse als richtig an, so erhalte ich in Wirklichkeit die obige Formel; denn bei der Berechnung wie oben finde ich:

C	H	O
78,98	13,70	7,32
6,58	13,70	0,45
14,62	30,44	1
	oder	
14	30	1.

Die theoretische Berechnung für $C^{14}H^{30}O$ verlangt:

C	H	O
78,50	14,03	7,47

während meine Analyse folgende Zahlen lieferte:

C	H	O
78,98	13,70	7,32.

Es hätte also ein Alkohol $C^{14}H^{30}O$ mehr Berechtigung.

Für den normalen Alkohol gleicher Zusammensetzung wäre allerdings ein höherer Schmelzpunkt zu erwarten gewesen als $36^{\circ}C$. Die Frage nun, ob ich aus der Thatsache, dass die Isomeren des normalen Alkohols, besonders die secundären und tertiären einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als diese selbst, schliessen darf, es läge auch hier ein ähnlicher Fall vor, wir hätten in Folge des niedrigeren Schmelzpunktes, welche für den bis jetzt nicht bekannten, normalen Alkohol mit C^{14} vielleicht ungefähr bei $50^{\circ}C$. läge, einen Isomeren von derselben Zusammensetzung zu erwarten, kann man wohl bejahend beantworten. Es wäre dann das Verhalten des angenommenen Alkohols, um nur ein Beispiel anzuführen, analog mit dem des Isocerylalkohols. Während nämlich der normale Cerylalkohol bei 79° schmilzt, schmilzt sein Isomerer bei $62^{\circ}C$., also um $17^{\circ}C$. niedriger als der normale Alkohol.

Eine weitere Annahme wäre noch zulässig, ob nämlich nicht vielleicht ein Ester der gefundenen Säure $C^{15}H^{30}O^2$ und der beiden Alkohole $C^{15}H^{32}O$ oder $C^{14}H^{30}O$ vorläge.

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen können jedoch keine solche Annahme zulassen.

Zieht man alle diese Speculationen in Erwägung, so kann man mit grösster Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein des Alkohol $C^{14}H^{30}O$ annehmen; denn erstens lässt sich diese Formel aus meinen Analysen mit grösserer Ungezwungenheit entwickeln als irgend eine andere, und zweitens unterstützen diese Vermuthung die ziemlich übereinstimmenden Resultate der Analyse mit den berechneten Procentverhältnissen. Leider war zur weiteren Aufklärung der Constitution des betreffenden Körpers kein Material mehr zur Verfügung.

Ueber das Vorkommen von Mannit in *Elaphomyces granulatus*, der Hirschtrüffel.

Nachdem Biltz¹ 1825 eine Arbeit über die Bestandtheile der *Elaphomyces granulatus* bekannt gegeben hatte, kamen in den fol-

1) Trommsdorff's neues Journ. d. Pharmacie. 11. Bd. 2. Hft. Seite 1 bis 89.

genden Jahren wenige Beiträge zur Kenntniss dieses Pilzes hinzu. Böttger¹ constatirte den süssen Stoff, den er aus der Hirschtrüffel krystallisirt erhalten hatte, als Mannit. Erst im Jahre 1869 beschäftigten sich Ludwig und Busse² wieder mit dem Studium dieses Pilzes. Ihre eigentliche Absicht ging dahin, Dextrin darin nachzuweisen, was ihnen aber nicht gelang. Als Bestandtheile erhielten sie neben Mykose, Metapektinsäure, Mykogummi und Mykoinulin, auch Mannit.

Da ich nun durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Reess eine Partie Hirschtrüffel, und zwar jugendliche Entwicklungszustände, in Alkohol aufbewahrt, erhalten hatte, untersuchte ich diese auf ihren Gehalt an Mannit. Beim Liegen der durchschnittenen Exemplare in Weingeist wurde schon von Herrn Prof. Reess nach kurzer Zeit das Auftreten von Krystallnadeln auf den Schnittflächen bemerkt.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Das zerkleinerte Material wurde, nachdem es zuvor mit Aether ausgezogen war, mit Alkohol extrahirt; ich erhielt so ein dunkelbraun gefärbtes Extract. Nach dem Entfärben mit Thierkohle schieden sich aus der etwas concentrirten Lösung weisse, glänzende Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt und besaßen den dem Mannit eigenen Schmelzpunkt 166° C. Sie lösten sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und besaßen den süssen Geschmack des Mannit. Im Verhältniss zu der Menge des extrahirten Materials war die Ausbeute eine reichliche.

Die Elementaranalyse ergab die Formel $C^6H^{14}O^6$:

0,0581 g. Substanz gaben 0,0838 Kohlensäure und 0,0403 g. Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden.	Berechnet für $C^6H^{14}(OH)^6$.
Kohlenstoff .	39,33	39,56
Wasserstoff .	7,70	7,69
Sauerstoff .	52,97	52,75
	100,00	100,00.

1) Beiträge zur Physik und Chemie 44 und 123.

2) Arch. d. Pharm. 189, 24.

Es ist somit das Vorkommen von Mannit in *Elaphomyces granulatus* bestätigt.

Wie Thörner¹ in *Agaricus integer* eine verhältnissmässig grosse Ausbeute an Mannit constatirte, erhielt auch ich aus dem untersuchten Pilz, von dem mir gerade nicht sehr viel zur Verfügung stand, doch eine reichliche Abscheidung von Mannit. Die Bemerkung Thörner's, dass die Pilze überhaupt zur Darstellung von Mannit ein wegen ihrer Billigkeit geeignetes Material sein dürften, findet auch hiernach ihre vollständige Berechtigung.

Mineralbestandtheile des *Lactarius piperatus*.

Wenn auch zahlreiche Aschenanalysen von niederen Pflanzen in der Literatur vorhanden sind, so ist doch gerade die Klasse der Pilze vernachlässigt worden; es liegen bis jetzt keine sicheren Anhaltspunkte über die Quantitätsverhältnisse der normalen Aschenbestandtheile vor. Wohl sind Bestimmungen einzelner Bestandtheile gemacht worden, jedoch fehlen vollständige Aschenanalysen. Die einzigen Arbeiten, welche in dieser Hinsicht hier erwähnt werden müssen, sind von O. Siegel² und O. Kohlrausch³ gemacht worden. Sie untersuchten mehrere essbare Pilze, so *Tuber cibarium*, *Helvella esculenta*, *Morchella esculenta*, *Boletus edulis* etc. auf ihre Bestandtheile mit besonderer Berücksichtigung ihres Nahrungswerthes.

Es schien daher von Interesse bei dem vorliegenden Pilze, *Lactarius piperatus*, den Mineralbestandtheilen in ihren Mengenverhältnissen eine eingehende Beachtung zuzuwenden, weshalb ich grössere Mengen Asche herstellte und dieselbe quantitativ untersuchte.

Die Veraschung wurde in Porzellanschalen in einem geeigneten Thonofen bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen. Im Gange der Analyse benutzte ich die von Bunsen in seiner Schrift „Anleitung zur Analyse der Aschen- und Mineralwasser“ angegebene Methode, jedoch mit einiger Abänderung. In Kurzem war der Gang der Untersuchung folgender:

1) Berl. Ber. XI. 533.

2) O. Siegel, Dissertation über essbare Pilze. Göttingen 1870.

3) O. Kohlrausch, Dissertation über einige essbare Pilze und ihren Nahrungswerth.

Die abgewogene Asche wurde in einen mit Glasstöpsel versehenen Cylinder gebracht und mit c. 20 C.C. Wasser übergossen. Darauf leitete ich in den oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Raum Kohlensäure, bis durch Umschütteln nichts mehr davon absorbirt wurde. Nun wurde der ganze Inhalt in eine Porcellanschale geschüttet und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Nach längerem Erhitzen der eingedampften Lösung auf 160° wurde die trockene Masse mit Wasser ausgezogen und diese Lösung nochmals zur Trockne verdampft. Es hinterblieb beim Aufnehmen mit Wasser ein geringer Rückstand, der auf ein kleines Filter gebracht und zu dem in Wasser unlöslichen Theil gefügt wurde. Die wässrige Lösung war in ein gewogenes Tropfglas filtrirt worden. Aus dieser wässrigen Lösung wurden zur Bestimmung der gelösten Bestandtheile einzelne Portionen abgewogen. Die Bestimmungen der Bestandtheile in der wässrigen Lösung: des Chlor, der Schwefelsäure, Alkalien, Phosphor- und Kohlensäure wurden genau nach Bunsen ausgeführt. Bei der Analyse des in Wasser unlöslichen Theils, der zunächst mit Salzsäure ausgekocht wurde, schlug ich einen etwas anderen Weg ein.

Ich fällte nämlich die oxydirte, salzsaure Lösung heiss mit Ammoniak und erhielt so sämtliche Phosphate in den Niederschlag. Durch Schmelzen mit Soda zersetzte ich nun diese unlöslichen Verbindungen. Nach Auskochem der Sodaschmelze mit Wasser fällte ich die in Lösung befindliche Phosphorsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zunächst mit molybdänsaurem Ammoniak. Nachdem sich bei weiterer Concentration des Filtrats von dem erhaltenen Niederschlag nichts mehr ausschied, löste ich den gesammten Niederschlag in Ammoniak, fällte mit der Magnesiamischung und wog den Niederschlag als Pyrophosphat. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze, welcher Mn, Fe, Ca und Mg enthielt, löste ich in Salzsäure und fällte das Eisen heiss mit einer eben genügenden Menge Ammoniak aus. Nach dem Glühen wurde es als Eisenoxyd gewogen.

Zum concentrirten Filtrat setzte ich Schwefelammonium und filtrirte das ausgeschiedene Schwefelmangan ab, das in Salzsäure wieder gelöst und durch Kochen mit kohlensaurem Natron als Manganoxyduloxyd ausgeschieden und als solches bestimmt wurde. Ca und Mg bestimmte ich nach Verjagen des Schwefelammonium und Abfiltriren des abgeschiedenen Schwefel nach Fällung mit oxalsau-

rem Ammonium und phosphorsaurem Natron als Calciumoxyd und pyrophosphorsaure Magnesia. Im Filtrat von dem zuerst erhaltenen Ammoniakniederschlag, der die Phosphate etc. enthielt, verfuhr ich bei der Bestimmung des Kalkes und Magnesia gerade so wie oben.

Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde, nachdem er getrocknet und gewogen, mit einer Lösung von Aetznatron und kohlensau-rem Natron ausgekocht. Durch Differenz im Gewicht des wieder-gewogenen Rückstandes erhielt ich die enthaltene Kieselsäure, deren so gefundenes Gewicht mit der durch Zersetzen der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Eindampfen erhaltenen Kieselsäure über-einstimmte.

Die Kohlensäurebestimmung in der wässrigen Lösung war mit dem von Bunsen in der oben erwähnten Schrift beschriebenen Ap-parat vorgenommen worden.

Die Resultate meiner Analyse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Diese Analyse liefert wiederum einen Beleg für die Thatsache, dass den Pilzen eine auffallend grosse Menge Phosphorsäure und Alkali zukommt. Dieser hohe Gehalt an diesen Bestandtheilen ist eine für die Pilze charakteristische Erscheinung. Vergleicht man in dieser Hinsicht einige der Analysen von O. Siegel und O. Kohl-rausch, die im Verhältniss zu den früher gemachten weit zuver-lässiger sind, so findet man diese Thatsache ebenfalls bestätigt. O. Siegel fand in der Asche von *Boletus edulis* 20,12 % Phosphor-säure und 50,95 % Kali, so dass diesen Mengen gegenüber die anderen Bestandtheile verschwindend gering sind. *Agaricus Can-tharellus* enthält nach seinen Angaben 31,32 % Phosphorsäure und 48,75 % Kali. Auch in *Morchella esculenta*, die sowohl von Siegel wie von Kohlrausch untersucht wurde, ist ein bedeutender Gehalt an Phosphorsäure und Kali zu verzeichnen. Die Angaben beider geben ziemlich dieselben Resultate. Kohlrausch fand 39,03 % Phosphorsäure und 49,51 Kali; Siegel giebt 37,75 % Phosphorsäure und 50,04 % Kali an. Auch bleibt es eine erwähnenswerthe That-sache, dass der Gehalt an in Wasser unlöslichen Phosphaten des Calciums, Eisens, Mangans ein verhältnissmässig sehr geringer ist, dagegen die Kieselsäuremengen sehr in den Vordergrund treten.

Zusammenstellung der Resultate der Aschenanalyse von *Lactarius piperatus*.

Davon abgew. Portion		Auf 10, 10 Rein- asche berechn.		Auf 100 Thl. Berechnete Ver- Reinsache ber. bindungen in %		
In Salzsäure unlöslich 0,4639 g.	Erhaltene Lösung in Wasser g. 91,6724					
Rohasche von Lacta- rius pip. Fr. g. 10, 5639 "Reinsache" g. 10, 10	8,6319	AgCl 0,0470	Cl : 0,1231	Cl : 1,19	KCl = 2,41	
	11,1271	BaSO ⁴ 0,1736	SO ⁴ : 0,5857	SO ⁴ : 5,74	K ² SO ⁴ = 10,40	
	87,97 %	19,4900	{ K ² PtCl ⁶ 3,0275 = KCl 0,9237 KCl + NaCl 0,9389 = NaCl 0,0152	Ka : 4,2305	Ka : 41,77	K ² CO ³ = 44,76
		6,9612		Na : 0,0515	Na : 5,04	Na ² PO ⁴ = 12,03
			Mg ² P ² O ⁷ 0,1397 (PO ⁴ — Best.)	PO ⁴ : 1,5737	PO ⁴ : 15,42	K ² PO ⁴ = 18,37
		17,84	12,9 C. C. Norm.-Säure	CO ² : 0,387	CO ² : 19,48	
in Wasser unlös. Theil, in Salzsäure gelöst 13,51 %		CO ² beim Lösen in Salzsäure = Spuren von	CO ² = 0,1	CO ² : 2,25	Fe ² (PO ⁴) ² = 1,57	
		Mg ² P ² O ⁷ (PO ⁴ - Best.)	0,2269	PO ⁴ = 0,1941	PO ⁴ : 1,90	
		Fe ² O ³	0,4452	Fe = 0,3116	Fe : 3,08	Fe ² O ³ = 3,55
		Mn ² O ⁴	0,0262	Mn = 0,0188	Mn : 0,18	Mn ² (PO ⁴) ² = 0,38
		CaO	0,0325	Ca : 0,0282	Ca : 0,23	Ca ² (PO ⁴) ² = 0,47
		CaO	0,0384	Ca : 0,0274	Ca : 0,27	CaCO ³ = 0,62
		Mg ² P ² O ⁷ (Mg - Best.)	0,3566	Mg : 0,0771	Mg : 0,76	MgCO ³ = 2,66
		SiO ²	0,3753	SiO ² : 3,68	SiO ²	= 3,68

101,48