dings nebenher, jedoch nur vereinzelt, harzartige Tropfen auftreten können.

12. Auch in den Thyllen kann Wundsekret auftreten. Dasselbe ist ferner nicht auf die Tracheen und Tracheiden beschränkt, sondern tritt auch im Holzparenchym und den Markstrahlzellen auf, sowie im Libriform. Verschlussbrücken findet man aber meist nur in Tracheen, Tracheiden und Libriform. Diese allein verschliessen die Bahn. Das Auftreten von Sekret in den parenchymatischen Elementen ist also nur eine Begleiterscheinung.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

117. Zur Gehaltsbestimmung des Senföles und des Senfspiritus.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 28. V. 1899.)

In diesem Archiv 1899, Heft 2, pag. 110, habe ich eine Vorschrift zur Prüfung des Senföles und des daraus bereiteten Senfspiritus gegeben, welche im wesentlichen nur eine Uebertragung der gewichtsanalytischen Methode von E. Dieterich in die Mafsanalyse bedeutet.¹⁾

Noch ehe die Fassung im Druck erschienen war, wurde mir durch Herrn Dr. Grützner die freundliche Nachricht, dass auch er sich mit der Bestimmung des Senföles beschäftigt und bei der mafsanalytischen Bestimmung, die nach früheren Bearbeitungen von Herrn Geheimrat E. Schmidt in sein Lehrbuch aufgenommen worden war, je nach Umständen ganz erhebliche Differenzen gefunden habe. Im hiesigen Institute waren derartige Differenzen noch nicht beobachtet worden, obwohl schon seit Jahren die Bestimmungen des Senföles im Senfpapier nach der mafsanalytischen Methode ausgeführt wurden. Herr Dr. Grützner hat dann auf meine Antwort hin nach unserer Spezialvorschrift eben-

¹⁾ Bedauerlicherweise ist in der Vorschrift ein Druckfehler stehen geblieben: auf Seite 111, Zeile 6 von oben, muss es heissen „nicht mehr als 4,65 ccm statt 4,5.

falls einige Kontrollversuche ausgeführt und gefunden, dass nach dieser durchaus brauchbare Resultate erzielt werden.

Durch das Schreiben des Herrn Dr. Grützner wurde ich jedoch veranlasst, der Frage noch einmal näher zu treten; ich hatte dabei Gelegenheit, die Beobachtungen des Herrn Dr. Grützner insofern bestätigt zu finden, als unter wechselnden Bedingungen auch wechselnde, und zwar recht erheblich wechselnde, Resultate gewonnen werden können.

Der Chemismus der Methode von E. Dieterich ist ein sehr einfacher. Durch Ammoniak wird das Senföl in Thiosinamin übergeführt, welch letzteres durch ammoniakalische Silberlösung in Allylcyanamid und Schwefelsilber unter Bildung von Ammoniumnitrat verwandelt wird.

Nach der Gleichung

$$\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS} + 3\text{NH}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{N} : \text{CNHC}_3\text{H}_5 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$$

werden also durch ein Molekül Senföl zwei Moleküle Silbernitrat in Schwefelsilber übergeführt.

Aus meinen früheren Arbeiten über das Thiosinamin¹⁾ geht hervor, dass sich das Thiosinamin mit Silbernitrat in neutraler oder saurer Lösung zu zwei verschiedenen Molekularverbindungen vereinigt, einer nahezu unlöslichen: $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} + \text{AgNO}_3]$, und einer verhältnismässig leicht löslichen Verbindung: $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} + 2\text{AgNO}_3]$. Letztere bildet sich nur, wenn das Silbernitrat in sehr erheblichem Ueberschuss angewendet wird. Es scheint, dass diese Verbindungen sich auch in ammoniakalischer Lösung zunächst bilden können und dann unter dem Einfluss des Ammoniaks im Sinne der obigen Gleichung reagieren. Es würde sich dadurch erklären, dass zum quantitativen Verlauf derselben eine viel grössere Menge Silbernitrat zugegen sein muss, als sich nach der Reaktionsgleichung berechnet. Herr Dr. Grützner hatte, wie bereits erwähnt, beobachtet, dass je nach den Bedingungen ein verschiedener Gehalt an Schwefel nach der maßanalytischen Methode gefunden wird. Wie die weiter unten folgenden Analysen beweisen, treten Differenzen dann ein, oder können dieselben wenigstens dann eintreten, wenn der Silberüberschuss verhältnismässig niedrig gegriffen wird. Sollte sich in diesen Fällen die schwerer lösliche Verbindung: $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} + \text{AgNO}_3]$ krystallinisch ausscheiden, dem bereits gebildeten Schwefelsilber beimengen und wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit dem Ammoniak teilweise widerstehen? Ich halte es für wahrscheinlich, wenn freilich zugegeben werden muss, dass auch andere Reaktionen sich abspielen können. Jedenfalls, dieselben mögen

¹⁾ Dieses Archiv 1895, 648 ff.

nun sein, wie sie wollen, im Prinzip müssen sie auf dasselbe hinauslaufen: nämlich auf ein Molekül Senföl resp. Thiosinamin scheidet sich nur ein Molekül Silbernitrat in irgendwelcher Form unlöslich ab; es bleibt dadurch mehr Silber in Lösung und demgemäss — es werde gewichts- oder maßanalytisch verfahren — wird entsprechend weniger Schwefel resp. Senföl gefunden. Diesem Fehler wird aber erfolgreich begegnet, wenn die Silberlösung im starken Ueberschuss angewendet wird. Höchstwahrscheinlich bildet sich dann nur die leicht lösliche Verbindung: $[C_4H_8N_2S + 2 AgNO_3]$, welche im gelösten Zustande naturgemäss völlig im Sinne der eingangs stehenden Gleichung durch Ammoniak zerlegt wird. Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, sind letztere Bedingungen erfüllt, wenn etwa das Dreifache der berechneten Menge Silbernitrat zur Anwendung gelangt, während bei einem zweifachen Ueberschuss gelegentlich bereits Fehler vorkommen können.

Demgemäss muss auch die im Heft 2 dieses Jahrganges gegebene Vorschrift noch eine kleine Aenderung erfahren, wenn sie stets zuverlässige Resultate geben soll. Die abgeänderte Vorschrift wird lauten müssen:

„5 ccm des Senfspiritus (=4,2 g) werden in einem Messkolben von 100 ccm Inhalt mit **50** ccm n/10 Silbernitratlösung und **10** ccm offic. Ammoniakflüssigkeit versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke dürfen 50 ccm des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 ccm offic. Salpetersäure und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 17,15 und nicht weniger als 16,6 ccm n/10 Rhodanammolösung bis zur eintretenden Rotfärbung verbrauchen.“

Wie man sieht, bin ich bei der Fassung der Vorschrift auch jetzt noch den Anforderungen gefolgt, welche bisher das Deutsche Arzneibuch an das Senföl gestellt hat, nämlich einen Gehalt von ca. 92,5—100% C_8H_8 NCS oder 29,90—32,32% S.

Herr Dr. Grützner hat in seiner Arbeit „Bestimmung des Senföles und des Senfspiritus“¹⁾ den bisherigen Mindestgehalt — 30% Schwefel — auf Grund seiner Analysen als zu hoch, auf 28,6% herabgesetzt. Mir erschien ein so weites Abgehen von einer bisher stets anerkannten Forderung bedenklich und deshalb habe ich natürliche Senföle verschiedener Provenienz einer Gehaltsprüfung unterzogen. Dabei bin ich zu dem Schluss gekommen, dass es nicht notwendig ist, die Anforderungen an das Senföl herabzustimmen. Von einem frischen, durch Rektifikation gereinigten Oele wird man nach wie vor 30%

¹⁾ Dieses Archiv 1899, Heft 3, pag. 185 ff.

Schwefel als Mindestgehalt verlangen können; will man eine kleine Lizenz üben, so mag man auf 29,71% zurückgehen, wodurch dann in der obigen Vorschrift für 17,15 ccm Rhodanammonlösung 17,2 ccm zu setzen wäre.

Zur Untersuchung gelangten:

1. ein bereits seit über Jahresfrist im Institut aufbewahrtes, von Schimmel & Co. bezogenes Oel;
2. ein frisch von Schimmel & Co. bezogenes Oel.
3. ein selbstdargestelltes Oel, aus holländischem Senfsamen unter Zusatz von etwas weissem Senf destilliert.

Die Oele wurden sowohl im rohen Zustande, als aus dem Oelbad rektifiziert untersucht. Bei dem zweiten wurde als „reines Senföl“, gemäss den Anforderungen der in Vorbereitung befindlichen 4. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches, die zwischen 148—152° übergehende Fraktion aufgefangen. Bei dem Fraktionieren zeigte sich nun, dass das Senföl des Handels (Schimmel & Co.) nicht oder jedenfalls nur sehr mangelhaft rektifiziert ist. Von 100 g gingen 10,5 g bis 148°, 78 g zwischen 148 und 152°, 10,5 g zwischen 152 und 155° über, während etwa 1 g überhaupt nicht übertreibbar war (das Thermometer sank, während das Oelbad 190° zeigte). Ganz ähnliche Verhältnisse wies das selbstdargestellte Senföl auf. Letzteres wurde zum Teil nur aus Glasgerätschaften, zum Teil aus einer gut verzinnnten Metallblase destilliert. Ersteres zeigte, wie zu erwarten stand, einen etwas höheren Schwefelgehalt.

Die Resultate der nachstehenden Tabelle beweisen, dass in der That nach der früher gegebenen Vorschrift erheblich zu wenig Schwefel gefunden werden kann, und zwar namentlich dann, wenn die angewendete Menge Senföl eine etwas grössere ist als 0,084 g, welche Menge nach der Vorschrift zur Anwendung gelangen soll. Die nach der neuen Fassung erhaltenen Resultate sind aber selbst in diesem Falle völlig befriedigende. Die kleinen bisweilen auftretenden Differenzen sind nicht auf die Methode selbst, sondern auf kleine Fehler beim Abmessen des Senfspiritus, die ja nicht ganz zu vermeiden sein dürften, zurückzuführen. Das alte Oel (Schimmel & Co.) erreicht nicht den geforderten Schwefelgehalt, wohl aber das frisch bezogene und sorgfältig rektifizierte. Das selbstdargestellte Oel endlich übertrifft die Anforderungen zum Teil bei weitem, zum Teil hält es sich in den geforderten Grenzen. Aus dem Schwefelgehalt der Fraktionen 148—150° nämlich 29,99% und 150—152° — 30,81% Schwefel geht hervor, dass die in Vorbereitung befindliche Ausgabe des Deutschen Arzneibuches mit Recht den Siedepunkt bis auf 152° erhöht.

No.	Ursprung des Oeles	In 5 ccm Spiritus waren enthalten	Zugesetzte Menge		Aufgefällt zu	Verbrauchte ccm n/10 AgNO ₃	Gefundener Schwefelgehalt
			n/10 AgNO ₃	NH ₃			
1	I. Schimmel & Co. Vor etwa 1 Jahr bezogen	g 0,076765	ccm 25	ccm 5	ccm 50	ccm 2× 6,7	% 27,92
2	"	"	50	10	100	2× 6,87	28,64¹⁾
3	" Fraktion 148—149,5 ^o	0,082325	25	5	50	2× 6,9	26,82
4	"	"	50	10	100	2× 7,37	28,65
5	" Fraktion 149,5—151 ^o	0,08388	25	5	50	2× 7,2	27,47
6	"	"	50	10	100	2× 7,58	28,92
7	" Fraktion 151—155 ^o	0,079605	25	5	50	2× 6,4	25,73
8	"	"	50	10	100	2× 7,02	28,22
9	II. Schimmel & Co. Frisch bezogen	0,0703	"	"	"	2× 6,4	29,13
10	"	"	"	"	"	2× 6,45	29,36
11	" Fraktion bis 148 ^o	0,06299	"	"	"	2× 5,70	28,95
12	"	"	"	"	"	2× 5,65	28,7
13	"	"	"	"	"	2× 5,65	28,7
14	" Fraktion 148—152 ^o	0,09126	"	"	"	2× 8,70	30,3
15	"	"	"	"	"	2× 8,50	29,8
16	"	"	"	"	"	2× 8,55	30,0
17	"	"	"	"	"	2× 8,50	29,8

¹⁾ Die nach der neuen Vorschrift gefundenen Werte sind durch fetten Druck ausgezeichnet.

No.	Ursprung des Oeles	In 5 ccm Spiritus waren enthalten	Zugesetzte Menge		Auf- gefüllt zu	Ver- brauchte ccm n/10 AgNO ₃	Ge- fundener Schwefel- gehalt
			n/10 AgNO ₃	NH ₃			
		g	ccm	ccm	ccm	ccm	%
18	II. Schimmel & Co. Frisch bezogen Fraktion 152—155°	0,06895	50	10	100	2× 6,55	30,39
19	"	"	"	"	"	2× 6,50	30,17
20	"	"	"	"	"	2× 6,60	30,63
21	"	"	"	"	"	2× 6,55	30,39
22	III. Selbst dargestellt aus Glasgeräten	0,131	50	10	100	2× 12,855	31,4
23	"	0,0714	"	"	"	2× 6,97	31,24
24	"	0,0902	25	5	50	2× 7,147	25,35
25	IV. Selbst dargestellt aus Metallblase	0,1227	50	10	100	2× 11,735	30,60
26	"	0,0757	"	"	"	2× 7,17	30,31
27	"	0,0976	25	5	50	2× 7,753	25,42
28	" Fraktion bis 148°	0,0938	50	10	100	2× 8,28	26,55
29	"	0,1013	25	5	"	2× 7,803	24,65
30	"	0,0876	"	"	50	2× 7,147	26,11
31	" Fraktion 148—150°	0,1328	50	10	100	2× 12,48	30,07
32	"	0,1312	35	5	"	2× 11,95	29,2
33	"	0,1246	"	"	50	2× 10,3	26,5
34	"	0,078655	25	"	"	2× 7,3	29,70

No.	Ursprung des Oeles	In 5 ccm Spiritus waren enthalten	Zugesetzte Menge		Aufgefüllt zu	Verbrauchte ccm n/10 AgNO ₃	Gefundener Schwefelgehalt
			n/10 AgNO ₃	NH ₃			
	IV. Selbst dargestellt aus Metallblase	g	ccm	ccm	ccm	ccm	%
35 ¹⁾	Fraktion 148—150°	0,078655	25	5	50	2× 7,3	29,70
36	"	"	50	"	100	2× 7,18	29,12
37	"	"	"	10	"	2× 7,37	29,99
38	"	"	"	"	200	2× 7,37	29,99
39	" Fraktion 150—152°	0,0992	"	"	100	2× 9,55	30,81
40	"	0,0998	25	5	"	2× 9,268	29,72
41	"	0,0913	"	"	50	2× 7,551	26,46

Zur Bestimmungsmethode des Herrn Dr. Grützner sei noch bemerkt, dass ich das Erhitzen des mit Ammoniak behandelten Senfspiritus bereits nach etwa 12—16 stündigem Stehen nicht für unbedenklich halte. Bei einer nach dem jetzt noch giltigen Deutschen Arzneibuch ausgeführten Thiosinaminprobe konnte ich bemerken, dass selbst nach 3 Wochen noch nicht alles Senföl in Thiosinamin übergegangen war, wie deutlich an dem scharfen, nicht bloss lauchartigen Geruch, welcher ja stets bleibt, zu erkennen war. Es kann daher, wenn das Erhitzen bereits nach 12—16 Stunden erfolgt, leicht etwas Senföl verflüchtigt werden. Für die Prüfung in der Offizin dürfte ausserdem die von Herrn Dr. Grützner gegebene Methode etwas zu umständlich sein.

Herrn Apotheker Wagner bin ich für die bei der Ausführung der Analysen geleistete Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

¹⁾ Nach 24 stündigem Stehen noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.