liefert monatlich 26700 Kilog., und die andern Werke noch weniger. Das Gesammtterträgniss aller sieben Werke beträgt per Jahr 3,000,000 Kilog. (3000 Tonnen).

Obgleich das ganze Verfahren zur Gewinnung der Borsäure sehr einfach ist, so liesse sich doch gewiss manche Verbesserung anbringen, zu welchem Zwecke es aber nothwendig wäre, einen tüchtigen Chemiker anzustellen.

Durval besitzt eine Anstalt zur Gewinnung von Borsäure am See von Monte Rotondo, welcher auch den Namen „Il Lago Solforei di Vecchiena“ führt und einen Flächenraum von etwa 18 Acres hat. Das Wasser dieses Sees enthält ohngefähr 0,002 Proc. Borsäure. Das Product geht grösstentheils nach Frankreich.

Zu Travale hat eine italienische Compagnie, welche sich Societa Anomonia Borica Travalese nennt, eine Anstalt zur Gewinnung von Borsäure. Die dortigen Quellen, „I Lagoni dello Galleraje“, sämmtlich durch Bohrung entstanden, sind zwar ärmer an Säure als die Lardereſ'schen Lagoni, aber das dort angewandte Verfahren ist, obgleich im Principe mit dem obigen übereinstimmend, rationeller. Die Quellen liegen unweit des Dorfes Travale, im Thale des Sajo, eines mässigen Flüsschens; sie enthalten auch verhältnissmässig viel schwefelsaures Ammoniak (im Liter $\frac{1}{2}$ g.). Die tägliche Ausbeute an roher Säure übersteigt nicht 27 Kilog.

Ueber einige neue Reactionen auf Alkaloide.

Von R. Godeffroy, Privatdocent in Giessen.

Bekanntlich ist die Auffindung von Alkaloïden bei gerichtlich chemischen Untersuchungen mit mehr oder weniger grossen Schwierigkeiten verbunden, obwohl man für die meisten Alkaloide in völlig reinem Zustande ganz characteristische Reactionen besitzt. Letztere werden aber in den meisten Fällen durch die Anwesenheit anderer chemischer Agentien getrübt oder vollständig vernichtet, und es ist bis jetzt noch nicht gelungen ein scharfes Trennungs- oder Abscheidungs-

Reagens für Alkaloïde aus solchen Substanzen zu finden, wie sie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen meist geboten werden.

So lange nun noch kein derartiges scharfes Abscheidungs-Reagens gefunden ist, werden dem Pharmaceuten und gerichtlichen Chemiker gewiss alle Mittheilungen über neue Reactionen der Alkaloïde erwünscht sein. Ich erlaube mir desshalb, hier einige Beobachtungen mitzuthellen, welche mir in neuerer Zeit bei vergleichenden Untersuchungen über Alkalimetalle und Alkaloïde aufgefallen sind. Die Eigenthümlichkeit nemlich, dass die meisten der bis jetzt bekannten Reagentien auf Alkaloïde auch in Lösungen der Alkalimetallsalze (so namentlich von Caesium- und Rubidium-Salzen) ganz charakteristische Niederschläge erzeugen, veranlasste mich zu untersuchen, ob die Chloride von sogenannten Schwermetallen, gleich wie mit Caesium- und Rubidium-Salzen auch mit den Alkaloïdsalzen schwer lösliche Doppelsalze eingehen. Ich erhielt folgende Resultate.

I. Eine Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure erzeugt in nicht zu verdünnten salzsauren Lösungen folgender Alkaloïde gelbrothe Niederschläge: Aconitin, Piperin, Strychnin, Veratrin.

Der entstandene Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auf, bei: Atropin, Chinin, Cinchonin.

Nicht gefällt werden: Brucin, Coffein, Morphin.

Der in Alkaloïdsalzlösungen durch Eisenchlorid entstandene Niederschlag ist ein Doppelsalz von Eisenchlorid mit Alkaloïdchlorid und enthält im Molecül des Doppelsalzes ein Molecül Eisenchlorid und zwei Molecüle des Alkaloïdchlorids. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich, ebenso auch in verdünnter Salzsäure, und lässt sich nur mit ganz concentrirter Salzsäure auswaschen.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Chininchlorid mit einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid und dampft die vereinigten Flüssigkeiten ein, wobei man Sorge trägt, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure die Flüssigkeit sauer rea-

girend zu erhalten, um die Ausscheidung eines basischen Eisensalzes zu verhindern, so erhält man gelbrothe Kryställchen eines Doppelsalzes von Chinineisenchlorid. Die Kryställchen erscheinen als monokline Prismen ∞P mit $\infty P \infty$, OP und untergeordneten $\infty P n$. Der Winkel von $OP : \infty P \infty$ ist nur wenig grösser als $90,0^\circ$, so dass die Krystalle den rhombischen Formen nahestehen. *)

Die quantitative Analyse der lufttrockenen Kryställchen führte zu der Formel: $Fe^2 Cl^6 \cdot 2(C^{20} H^{24} N^2 O^2 \cdot 2 HCl)$.

0,379 g. Substanz gaben Eisenoxyd = 0,056 g., demnach Eisen = 0,0392 g. oder 10,34 %.

0,379 g. Substanz gaben Chlorsilber = 0,4763 g., demnach Chlor = 0,11782 g. oder 31,09 %.

	Berechnet.	Gefunden.
10 Cl = 355	31,70 %.	31,09 %.
2 Fe = 112	10,01 „	10,34 „

Das Chinineisenchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es besitzt einen bitteren und tintenhaften Geschmack und lässt sich bis auf $100-120^\circ C$. unverändert erhitzen.

II. Eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure erzeugt in nicht zu verdünnten salzsauren Lösungen folgender Alkaloïde Niederschläge: Aconitin, Chinin, Cinchonin, Coniin, Piperin, Strychnin, Veratrin.

Nur aus sehr concentrirter Lösung werden gefällt: Atropin, Nicotin, Solanin.

Nicht gefällt werden: Coffein, Morphin.

Die Niederschläge, welche Antimontrichlorid in den salzsauren Lösungen der Alkaloïde erzeugt, sind flockig, weiss, (nur der Piperinniederschlag ist gelb) und lösen sich meist in verdünnter Salzsäure leicht auf. Am schwierigsten löslich sind die Niederschläge der Chininsalze und der Cinchoninsalze. Die salzsaure Lösung wird durch Wasserzusatz unter Ausscheidung von Antimonoxychlorid zersetzt.

*) Die krystallographischen Bestimmungen verdanke ich der Güte des Herrn Professors Dr. Streng.

Für den Chininniederschlag fand ich die Formel: SbCl^3 . $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2 \cdot 2 \text{HCl}$.

0,897 g. Substanz gaben Antimonoxyd = 0,4079 g. demnach Antimon = 0,17042 g. oder 19,00 %.

0,888 g. Substanz gaben Chlorsilber = 1,0364 g., demnach Chlor = 0,25639 g. oder 28,87 %.

	Berechnet.	Gefunden.
5 Cl =	177,5 28,38 %.	28,87 %.
Sb =	122 19,50 „	19,00 „

Das Chininantimonchlorid bildet lufttrocken ein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich ist. Leicht löst es sich auf in verdünnter Salzsäure, schwieriger in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen bis auf 80° C. schmilzt das Chininantimonchlorid und liefert dann beim Erkalten eine harte, spröde, gelblichweisse Masse, die sich leicht zu einem feinen, weissen Pulver zerreiben lässt.

III. Eine Lösung von Zinnchlorür erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten Lösungen folgender Alkaloïde sofort dichte, krystallinische Niederschläge: Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Morphin, Piperin, Solanin, Strychnin, Veratrin.

Nur aus concentrirter Lösung wird gefällt: Nicotin.

Nicht gefällt (selbst nicht aus stark concentrirter Lösung) wird: Coffein.

Die Niederschläge, welche Zinnchlorür in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloïdsalze erzeugt, sind weiss, krystallinisch und in Wasser nicht so leicht löslich, namentlich nicht bei Gegenwart von Salzsäure; die geringste Löslichkeit zeigen die Niederschläge der Morphinsalze und Cinchoninsalze.

Für das Morphinzinnchlorür fand ich die Formel: $\text{SnCl}^2 \cdot \text{C}^{17} \text{H}^{19} \text{NO}^3 \cdot \text{HCl}$.

0,28 g. Substanz gaben Zinnoxid = 0,0818 g., demnach Zinn = 0,064349 g. oder 22,98 %.

0,4005 g. Substanz gaben Chlorsilber = 0,331 g., demnach Chlor = 0,081885 g. oder 20,44 %.

	Berechnet.	Gefunden.
3 Cl = 106,5	20,86 %.	20,44 %.
Sn = 118	23,11 „	22,98 „

Wird eine Lösung von Coffein in Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür eingedampft, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes Coffeinzinnchlorür, von der Formel $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HCl}$. Die Krystalle scheinen auf dem ersten Blick drusig ausgebildete einfache Rhomboeder zu sein. Eine genauere Untersuchung lehrt aber, dass die drei Flächenpaare nur zu zweien physikalisch gleichartig sind und gleiche Flächenwinkel zeigen, das dritte Paar ist sowohl in der physikalischen Beschaffenheit, als auch in den Flächenwinkeln verschieden. Die Krystalle zeigen daher die monokline Combination ∞ P. OP.

IV. In einem Gespräche mit Professor Dr. Laubheimer über Alkaloidreactionen, erwähnte er mir, dass er vor einigen Jahren in sehr verdünnten Chininsalzlösungen mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure noch deutliche Niederschläge erhielt. Da Dr. Laubheimer dieser Reaction nicht weiter nachforschte, beschloss ich dieselbe auch auf andere Alkaloide auszudehnen und gelangte zu dem überraschenden Resultate, dass Silicowolframsäure das empfindlichste Reagens auf Alkaloide ist.

Beinahe sämtliche Alkaloide geben noch in sehr verdünnten neutralen oder schwachsauren Lösungen einen Niederschlag mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure. Die Empfindlichkeit dieser Reaction wurde bei Chinin-, Cinchonin- und Atropinchlorid geprüft und folgende Resultate erhalten:

Eine wässrige Lösung von Chininchlorid gab mit einigen Tropfen der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure noch einen deutlichen Niederschlag, wenn in der Flüssigkeit nur 0,004 % des Alkaloidsalzes enthalten waren. Eine Trübung konnte noch bei Anwesenheit von 0,002 % oder $\frac{1}{50000}$ Chininchlorid beobachtet werden.

Eine Lösung von Cinchoninchlorid wurde durch Silicowolframsäure noch getrübt bei Anwesenheit von 0,0005 % oder $\frac{1}{200000}$ des Alkaloïdsalzes.

Eine salzsaure Lösung von Atropin wurde durch Silicowolframsäure noch getrübt bei Anwesenheit von 0,0065 % oder $\frac{1}{15385}$ des Alkaloïdsalzes.

Aus diesem Versuchen — welche noch mit andern Alkaloiden fortgesetzt werden — ersieht man, dass die Silicowolframsäure in der That das empfindlichste Reagens auf Alkaloïde ist, da die bis jetzt bekannten Reagentien, wie Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und andern, bei so grossen Verdünnungen keine Reaction mehr zeigen.

Die durch Silicowolframsäure hervorgerufenen Niederschläge lösen sich in concentrirter Salzsäure mehr oder weniger schwer auf; durch Aetzalkalilauge werden sie zersetzt und es scheidet sich das Alkaloid als solches ab, während gleichzeitig leicht lösliches silicowolframsaures Alkalimetall gebildet wird. Mit Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt, geben diese Niederschläge anfangs eine klare Lösung, welche aber nach längerem Stehen von der Luft durch sich ausscheidende Siliciumsäure getrübt wird. Werden die Niederschläge gegläht, so bleibt schliesslich ein in Wasser, concentrirter Salzsäure und Ammoniak unlösliches Gemenge von Siliciumdioxid und Wolframsäureanhydrid zurück.

Die Silicowolframsäure stellt man bekanntlich am besten dar durch Kochen von wolframsaurem Natrium mit frisch gefällter Siliciumsäure. Aus der so erhaltenen Lösung fällt man mittelst Quecksilberoxydulnitratlösung gelbes silicowolframsaures Quecksilberoxydul, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser gut aus und zersetzt ihn hierauf mittelst Salzsäure. Dadurch geht Silicowolframsäure in Lösung, während Quecksilberchlorür zurückbleibt. Die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung überschüssiger Salzsäure abgedampft und liefert hierauf beim freiwilligen Verdunsten der concentrirten Lösung grosse, glänzende, farblose Octaeder, die an der Luft verwittern, bei 36° C. schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Letzterer

Umstand erlaubt es nun auch aus einer alkoholischen Lösung der Alkaloïde, diese mit einer alkoholischen Lösung von Silicowolframsäure zu fällen.

Nach Marignac*) giebt die Silicowolframsäure mit keinem Metallsalze schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen,**) so dass die Reactionerscheinung der Säure auf Alkaloïde auch hierdurch nicht getrübt wird.

Ich kann demnach mit vollem Rechte die Silicowolframsäure als ein äusserst empfindliches Reagens auf Alkaloïde, auch bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, empfehlen.

Giessen im Juli 1876.

Verschiedenheit unverfälschter Milch.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Verfälschungen der Milch beruhen vor Allem in dem Zusatze von Wasser, seltener findet sich die Beimischung von Mehl oder Stärke zu abgerahmter Milch oder um Milch zu Rahm zu verdicken u. dergl. mehr. Letztere Verfälschungen sind sowohl durch die Jodstärkereaction zu erkennen, obgleich dieselbe manchmal verhüllt wird, oder durch mikroskopische Untersuchung, wo dann bei längerer Einwirkung von Jodwasser oder Jodtinctur dennoch das Stärkekorn bestimmt werden kann.

Andere Zusätze verträgt die Milch wegen der äusserst leichten Zersetzbarkeit sehr wenig; sie verträgt nur ganz indifferente oder schwach alkalische Substanzen, jedoch ändern die letztern sehr bald zu wesentlich den Geschmack.

Die allerdings sehr gebräuchliche Taufe der Milch durch Wasser lässt sich äusserst leicht durch das specifische Ge-

*) Ann. ch. phys. (4). III. 5.

**) Meine Versuche mit Silicowolframsäure haben ergeben, dass nur die Caesiumsalze und Rubidiumsalze, auch selbst in stark verdünnten Lösungen durch diese Säure gefällt werden. Ich habe ferner gefunden, dass in neutraler Chlorammoniumlösung durch Silicowolframsäure ein weisser, selbst in grossen Mengen Wasser schwierig löslicher Niederschlag gebildet wird.!