dieser, bei 90° erhaltenen Auflösung war 1 Th. Lithiumcarbonat enthalten in 111,3 Th. Wasser.

Man wird also zum Zwecke der Prüfung des Salzes untersuchen, ob es sich bei 15° in 70 Th. Wasser oder wenig mehr auflösen lässt und anderseits feststellen, dass das spec. Gewicht seiner bei 90° bereiteten Auflösung so gering ist, wie eben erwähnt. Da es hierbei auf eine Beimischung von reichlich löslichen Salzen abgesehen ist, so wird man gut thun, das Carbonat z. B. mit dem zehnfachen Gewichte Wasser bei 90° zu behandeln.

Als eine fernere Eigentümlichkeit des Lithiumcarbonates erscheint endlich auch die schon oben, S. 510, angeführte Schmelzbarkeit desselben, welche schon mittelst des einfachsten Weingeistlämpchens im Glasrohre gezeigt werden kann. Die Carbonate des Natriums und Kaliums lassen sich auf diese Art eben so wenig schmelzen als das Magnesiumcarbonat; die blätterige Krystallmasse, welche das Lithiumcarbonat unter jenen Umständen liefert, ist in der That sehr bezeichnend.

II. Ueber das ätherische Oel des schwarzen Pfeffers.

Von L. A. Eberhardt.

Das in Untersuchung genommene Oel, dargestellt von dem Hause Schimmel & Co. in Leipzig, besass den eigentümlichen Pfeffergeruch und zeigte grünliche Färbung; spec. Gewicht bei 15° = 0,87352.¹ Lackmus wurde durch das Oel nicht verändert; bei — 20° blieb letzteres klar. Es wurden Versuche angestellt, um die Ursache der grünlichen Färbung zu ermitteln und zwar mit dem Oele selbst und mit einem höher siedenden Antheile desselben. Im Spectroscop konnten keine Absorptionsstreifen bemerkt werden, also war Chlorophyll nicht vorhanden und ebenso wenig ergab sich ein Kupfergehalt.

Mit Alkohol von 0,830 spec. Gew. mischt sich das Oel nicht, wohl aber schon bei Zusatz von wenig Aether; im Polaristrobometer

1) Lucä (Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1822 p. 81) hatte aus weissem Pfeffer 1,61 Proc. Oel von 0,9932 bei 1,000 spec. Gew. erhalten.

2) Schon Dumas fand, dass dem Pfefferöl die Formel C^4H^{18} zukomme, indem er C 87,9 und H 11,7 erhielt. Journ. für pract. Chem. Bd. IV. 435 (1835).

zeigte das Oel bei 22° eine Linksdrehung um $3,2^{\circ}$ bei 100 mm Röhrenlänge und um $1,6^{\circ}$ bei 50 mm Röhrenlänge.

Die Elementaranalyse ² des über CaCl^2 getrockneten Oeles ergab

H 10,81 Proc.

C 87,26

Angewandte Substanz 0,1557

H^2O 0,1676 = 0,0186 H

CO^2 0,4978 = 0,1357 C.

Das Oel im Ganzen entspricht der Zusammensetzung der Terpene:

	Rechnung	
10 C	120	88,23
16 H	16	11,77
	<hr/> 136	<hr/> 100,00.

Bei der Rectification des Pfefferöles ging ein ganz geringer Theil bei ca. 160° über; nachher wurden folgende Anteile getrennt:

1 Theil I	Fraction bis 170°	} vollkommen farblos,
2 - II	- 170 bis 176°	
$\frac{1}{2}$ - III	- 176 - 180°	
$\frac{1}{2}$ - IV	- 180 - 190°	} schwach grün gefärbt,
$1\frac{1}{4}$ - V	- 190 - 250°	
$\frac{1}{2}$ - VI	- 250 - 310°	} braungrün.

Ueber 310° blieb ein brauner, zäher Rückstand, in welchem ein Phenol nicht nachzuweisen war.

1. Fraction.

Bei wiederholter Destillation der ersten und zweiten Fraction wurde schliesslich ein Antheil erhalten, welcher bei $169^{\circ},5$ bis 171° siedete und das spec. Gew. 0,858 bei 20° C. zeigte.

Die Elementaranalyse dieses über CaCl^2 nochmals getrockneten Oeles (angewandete Menge 0,2320 g) ergab folgende Zahlen:

CO^2 = 0,7412 = C = 0,2021

H^2O = 0,2504 = H = 0,0278.

Gefunden

C 87,12

H 11,99.

Diese erste Fraction drehte die Polarisationssebene etwas stärker nach links als das rohe Oel, nämlich um $7,^{\circ}6$ bei 100 mm Röhrenlänge und $3,^{\circ}9$ bei 50 mm.

Diese Fraction, bei vermindertem Luftdrucke rectificirt, lieferte ein unter gewöhnlichem Drucke bei 164° bis 165° siedendes Terpen.

Die theoretische Dampfdichte des Terpens, $C^{10}H^{16}$, ist bekanntlich = 4,73, bezogen auf Luft. Zwei Versuche, ausgeführt mit der zwischen $169,05$ und 171° erhaltenen Fraction des Pfefferöles, ergaben genügende Uebereinstimmung auch in dieser Hinsicht. Die Dampfdichtebestimmung wurde im Anilinbade (183°) nach der Hofmann'schen Methode vorgenommen wie folgt:

$$d = \frac{m}{v} \frac{1 + 0,00367 \cdot t}{0,001293} \frac{760}{b - h - e}.$$

1. Versuch.

m = Gewicht der Substanz = 0,0930,

t = Temperatur des Dampfes 183° ,

v = Volumen in ccm 55,49,

b = Aeusserer Barometerstand auf 0° reducirt 749,16

h = Höhe der Hg säule über welcher sich der Dampf befindet (ebenfalls reducirt) 401,4,

e = Spannkraft des Hg dampfes 10,2, für Temperatur $t = 4,87$ (theoretisch = 4,73).

2. Versuch.

m = 0,1218,

t = 183° ,

v = 71,25,

b = 760,9,

h = 400,8,

e = 10,2,

= 4,80.

Die übrigen Fractionen zeigten in Bezug auf das polarisirte Licht ein ähnliches Verhalten wie die erste Fraction, nämlich:

die II. Fraction drehte die Ebene nach links um $5,9^{\circ}$ bei 100 mm Röhre,

- III. - - - - - $6,2^{\circ}$ - - -

- V. - - - - - $7,0^{\circ}$ - - -

- VI. - - - - - $4,4^{\circ}$ - - -

Die höher siedenden Antheile liessen keine Strahlen mehr durch.

Da die niedrig siedenden Fractionen (bei 190°) dasselbe Verhalten zeigten, wie die erste Fraction, so wurden nur die beiden höchsten Fractionen noch der Analyse unterworfen.

Fraction VI von 0,90419 spec. Gew. bei $15,95$ ergab Folgendes:

Angewandte Substanz: 0,1347

Gefunden

CO^2 0,4376 = C 0,1193

88,60 Proc.

H^2O 0,1262 = H 0,0140

10,40

Das bei 260—310° übergehende Product von 0,9377 spec. Gew., gab bei der Elementaranalyse ähnliche Zahlen.

Terpin des Pfefferöles.

Das hier angewandte Verfahren war das von Tilden¹ angegebene: Salpetersäure (1,400 spec. Gew.) 2 Vol., Methylalkohol 2 Vol., Öl 5 Vol.

Die Salpetersäure wird dem mit Methylalkohol vermischten Öle langsam, unter starker Abkühlung zugegeben. Nach öfterem, tüchtigen Schütteln (während 2 Tagen) wird die Flüssigkeit auf eine flache Schale gegossen und von Zeit zu Zeit mit Methylalkohol verdünnt.

Das unter 176° siedende Öl gab auf diese Weise rascher Krystalle von Terpinhydrat, als nach anderen Methoden, die ich versuchte. Dieses Terpinhydrat schmilzt nicht unter 100°. Denn, Krystalle in ein Glasrohr gebracht und längere Zeit hindurch mit siedendem Wasser in Berührung, gaben keine Schmelzung zu erkennen. Ich fand, dass das Terpinhydrat bei 104° anfängt zu schmelzen und bei 115° erst vollständig geschmolzen ist. Es versteht sich, dass das Terpinhydrat hierbei in ein Anhydrid übergeht und dass also 115° nur als Schmelzpunkt des Anhydrids angesehen werden darf.

Somit stimmt das Terpinhydrat des Pfefferöls mit demjenigen des Terpenthinöles überein.

Das Tetrabromid des Terpens.

Diese Verbindung, welche durch Wallach's² schöne Untersuchungen (1884) zur Charakterisirung der Terpene so wichtig geworden ist, wurde nach mehreren misglückten Versuchen doch endlich gut krystallisirt erhalten.

Dem bei 176 bis 180° siedenden Pfefferöle, welches mit Alkohol und Aether verdünnt war, wurde bei — 20° tropfenweise Brom

1) Journal of the Chemical Society I (London, 1878) 247 und daraus in Fittica's Jahresberichte 638.

2) Annalen der Chemie 225, 318; 227, 277.

im Ueberschusse zugesetzt, worauf sich langsam ein krystallinischer Brei ausschied, welcher am nächsten Tage gesammelt werden konnte und mehrmals umkrystallisirt, glänzende, weisse, bei 122° bis 123° schmelzende Blättchen lieferte.

Die unter 180° siedenden Terpene lieferten weder mit Chlorwasserstoff noch mit Jodwasserstoff krystallinische Producte. Schon Capitaine und Soubeiran¹ haben nur flüssige (Chlorwasserstoff-) Verbindungen zu erhalten vermocht.

Eine Einreihung des Terpens in das von Wallach vorgeschlagene System,² ist nicht möglich, da der Siedepunkt für die Pinengruppe zu hoch liegt und wiederum zu niedrig für die Dipentengruppe, wohin das Pfefferterpen dem Bromproducte nach gehören würde.

Das Oel des Pfeffers besteht also aus einem schwach links drehenden Terpen und höher siedenden isomeren Verbindungen.

III. Nachweisung des Jods in Laminaria.

Von F. A. Flückiger.

Man lehrt und lernt ja wohl gewöhnlich, dass das Jod von den grossen Meerestangen geliefert werde, welchen die merkwürdige, noch unerklärte Fähigkeit zukommt, sich jenes Element aus den im Meereswasser gelösten Salzen anzueignen. Die Tange sind, wie es scheint, in höherem Grade auf das Jod angewiesen, als andere Meeresbewohner und unter den ersteren besitzen wieder vorzugsweise die Laminarien jene Eigenschaft der Jodaufspeicherung. Man darf daher nicht einfach die „Meeresalgen“ als Material zur Gewinnung des Jods nennen, sondern es ist zu beachten, dass die Laminaria-Arten am meisten Jod aufnehmen; nur die Laminarien dienen zur Darstellung von Kelp und Varec, woraus sich Jod gewinnen lässt, d. h. in einer Menge, welche die mühsame Arbeit lohnt.

Die Arbeiten von Allary³ und Wheeler⁴, so wie von Stanford⁵ zeigen, dass namentlich die noch so oft als Jod gebend

1) Journal de Pharmacie P. 26. (1840).

2) Annalen der Chemie Bd. 227. p. 300 ff.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris. 35 (1881) 11 und daraus (unklar) in Fittica's Jahresberichte der Chemie 1881. 1257.

4) Pharm. Journal XII. (1882) 643.

5) Ebenda XIII. (1883) 1038 und XIV. (1884) 1050.