Die Theilkörner der Conglomerate fand ich durchschnittlich 5—7 mik. gross (meist maassen sie 7). Die kugelrunden Körner waren meist ebenso gross, einige erreichten jedoch 10 mik. Die Grösse der Spindeln ist schon oben angegeben. Im Durchschnitt ist also die Haferstärke gleichfalls grösser als die des Reis.

Des Kernes und Spaltes habe ich nirgends bei den oben besprochenen Stärkemehlen Erwähnung gethan, da ihr Vorhandensein oder Fehlen nur ein unsicheres Merkmal abgiebt. Den runden Körnern des Hafers und Buchweizens fehlt der Spalt durchweg. Dagegen fand ich ihn fast ausnahmslos beim Reis.

Wie aus Obigem hervorgeht, ist es also nicht so gar schwierig, die 4 fraglichen Mehle von einander zu unterscheiden, wenn man nur auf die typischen Formen jeweilig Rücksicht nimmt und die Grössenverhältnisse nicht ausser Acht lässt.

Ueber eine Verunreinigung in Aether.

Von B. J. Boerrigter,

Assistent am pharmaceutischen Laboratorium der Universität Groningen.

Vor einiger Zeit wies Herr Prof. Plugge hin auf eine kurze Mittheilung von C. J. H. Warden¹ über eine Verunreinigung von Aether. W. meint aus seiner sehr wenig eingehenden Arbeit den Schluss ziehen zu dürfen, dass jener Aether Aldehyd enthalten müsse. Die Richtigkeit dieser Folgerung bezweifelte Prof. Plugge, zumal da die Resultate von Kappers² hiermit nicht in Einklang zu bringen waren. Da hier wirklich eine Verunreinigung vorliegt, welche sehr allgemein vorkommt, doch wenig bekannt ist und in keiner Pharmacopöe und beinahe keinem Handbuch über pharm. Chemie erwähnt wird, schien es mir nicht überflüssig, sie eingehender zu studiren und zu veröffentlichen.

Warden hat gefunden, dass einzelne Aethersorten aus Jodkalium Jod ausscheiden und obendrein ein Stückchen Aetzkali gelbbraun tingirten; war aber ein solcher Aether eine Zeitlang mit KOH in Berührung gewesen, dann war die Eigenschaft, Jodkalium zu zer-

1) The Pharmaceutical Journal and Transactions 3. Jan. 1885.

2) Dissertat. Groningen, J. B. Wolters 1871.

legen, verloren. Aus diesem Verhalten meint Warden eine Aldehyd-Verunreinigung annehmen zu müssen. Da aber Aldehyd kein Jodkalium zu zerlegen vermag, muss jedenfalls die erste der zwei Reactionen einem anderen Stoff zugeschrieben werden. Wir setzten die Wahrscheinlichkeit voraus, dass Wasserstoffhyperoxyd vorliegen müsse.

Ja 1863 hat schon Babo auf den Umstand hingewiesen, dass zuweilen Wasserstoffhyperoxyd in dem Collodion der Photographen vorkäme.

Kappers lieferte 1872 ein eingehendes Studium eines wasserstoffhyperoxydhaltigen Aethers.

Berthelot¹ sagt, dass sich in Aether, welcher mit trockener ozonisirter Luft behandelt wird, Aethylperoxyd $(C^2H^5)^4O^3$ bildet.

Die Destillation eines solchen Aethers verläuft in der Weise, dass sie mit einer mehr oder minder starken Explosion endet und man zugleich weisse Nebel auftreten sieht. Zur Untersuchung, ob unsere Voraussetzung begründet sei, fanden wir eine Menge Material im Laboratorium, wie es durch diverse Laboranten zu verschiedenen Zeiten dargestellt war, und auch in vielen Officinen. Beinahe alle vermochten das Jodkalium zu zerlegen, eine Sorte sogar unter Sauerstoffentwicklung.²

Auch färbten sie ein Stückchen Aetzkali, zeigten also dasselbe Verhalten, als der Aether von Warden. Um darzuthun, dass diese Aether wirklich Wasserstoffhyperoxyd enthielten, bedienten wir uns folgender Reactionen:

- 1) Chromtrioxyd färbt Wasser, welches H^2O^2 enthält, blau. Aether nimmt den Farbstoff auf.
- 2) Quecksilber verliert den spiegelnden Meniscus und wird zunächst mit schwarzem Pulver bedeckt, wenn man es mit einer Flüssigkeit schüttelt, welche H^2O^2 enthält.³
- 3) Kaliumjodid-Stärke wird blau. Die Prüfung gewinnt an Empfindlichkeit, wenn etwas Ferro-Sulfat (frei von Ferri-) zugegeben wird.

1) Compt. Rend. 1881, pag. 895.

2) Eine einigermaassen concentrirte Lösung von H^2O^2 verliert Sauerstoff durch KJ.

3) Das schwarze Pulver ist eine Mischung von Quecksilberoxydul und Quecksilber. Kappers gab dieses an und wir konnten es bestätigen.

In der That konnten wir hierdurch die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd konstatiren. Jetzt blieb natürlich noch die Frage, woher die Färbung von KOH entstehe und was bei der Maceration mit KOH vorgeht, da nach dieser Operation Jodkalium nicht mehr zerlegt wird.

Schönbein und auch Kappers führten den Beweis, das Aetzkali Wasserstoffhyperoxyd zerlegt, wahrscheinlich ist dies zurückzuführen auf stärkere Oxydation in alkalischer Lösung.

Was die Färbung von KOH anbelangt, so kann diese von Aldehyd herrühren, doch ohne nähere Prüfung ist der Beweis nicht geführt, da nach Böttger auch Alkoholgehalt Färbung veranlassen kann. Beilstein sagt sogar in seinem Handbuche der organischen Chemie pag. 137: „Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen, färbt sich nach 24 Stunden gelblich.“ Demnach sollte schon reiner Aether KOH tingiren. Um dieses zu ermitteln, wurde eine Flasche mit absolut aldehyd-freiem Alkohol (durch Maceration mit KHSO^3 und darauf folgender fractionirten Destillation dargestellt) derart angefüllt, dass keine Luft in der Flasche blieb, und etwas KOH zugefügt. Nach mehreren Tagen war nicht die Spur einer Färbung zu bemerken, wurde aber die Einwirkung der Luft nicht ausgeschlossen, dann liess sich nach 24 Stunden deutliche Färbung constatiren. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass ohne Luftzutritt in Alkohol mit KOH keine Färbung auftritt. Dass auch Aether zu keinerlei Färbung veranlasst, folgt aus Folgendem: Aether, welcher eine Zeitlang mit KOH gestanden hatte, wurde von Neuem mit Aetzkali behandelt. Nach mehreren Tagen war auch nicht die geringste Farbe zu bemerken.

Der Aether, welcher KOH färbte, wurde jetzt eingehender auf Aldehyd geprüft; mit Hülfe von Diazobenzolsulfonsäure und einer Fuchsin-Lösung, genau durch SO^2 entfärbt, konnten wir diesen Stoff mit Sicherheit nachweisen.

In Aether, welcher im Anfang kein Aldehyd und auch kein H^2O^2 enthielt, liessen beide Stoffe sich später nachweisen und entstanden auch beide in einem Aether kurze Zeit nach der Reinigung. Um solchen Aether zu reinigen:

- a. von H^2O^2 giebt Kappers an, dass Schütteln mit reinem MnO^2 oder Quecksilber sehr gut zum Ziele führt; aus Obigem erhellt aber, dass auch KOH anzuwenden ist.

- b. von Aldehyd: lässt sich demnach auch festes Aetzkali verwenden.
- c. von Wasser: Wir konnten uns überzeugen, dass festes KOH einem wasserhaltigen Aether so viel Wasser entzog, dass in dem auf diese Weise gereinigten Aether Tannin unverändert blieb.

Hieraus geht hervor, dass Aether wohl am bequemsten von genannten drei Stoffen gereinigt werden kann durch festes Aetzkali.

Ueber die Entstehungsweise Folgendes:

Ohne Wasser ist die Bildung von H^2O^2 nicht möglich, und ist Aether wasserfrei, dann ist dem Entstehen von H^2O^2 vorgebeugt. Kappers fand, dass bei Verdunsten von Aether auf Wasser Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Ist nun Aether nicht absolut trocken, dann sind bei nicht luftdichtem Verschlusse die Bedingungen erfüllt für das Entstehen von H^2O^2 . Schönbein hat ausgesprochen, dass jede Verdunstung die Luft ozonisirt. Wird nun bei Aetherverdunstung Ozon erzeugt, dann kann dieses das Wasser in H^2O^2 überführen, wie Babo nachgewiesen hat, dass Ozon Wasser oxydiren kann, wenn zugleich ein anderer oxydirbarer Körper vorhanden ist. Auf diese Weise ist nebenbei auch das gleichzeitige Auftreten von Aldehyd erklärt. Bekanntlich zerlegen Kautschuk, Kork etc. Ozon; obiger Erklärung zufolge müssten diese Stoffe darum das Auftreten von H^2O^2 geringer machen oder aufheben. Bei unserer Untersuchung fanden wir, dass sämtliche Aether, welche in Flaschen mit Korkstöpseln verschlossen, bewahrt wurden, kein oder viel weniger Wasserstoffhyperoxyd enthielten als die, welche in Flaschen mit Glasstöpseln versehen, aufbewahrt wurden.

Kappers hat H^2O^2 angetroffen in Amylum, Amylalkohol, Benzol, Petroleum, Aether etc.; wir haben es auch in Aldehyd und Paraldehyd angetroffen. Diese beiden reagirten sauer, was auch auf gleichzeitige Oxydation hinweist.

Es ist hieraus wohl ersichtlich, dass H^2O^2 ein mehr resistenter Körper ist, als man ihn gewöhnlich hält, auch aus den Arbeiten von Prof. Plugge geht dies wohl hervor, da Lösungen durch Destillation zu concentriren sind. In Kurzem ergibt sich darum Folgendes:

- 1) Aether enthält sehr oft Wasserstoffhyperoxyd.
- 2) Mitteltst Aetzkali kann man solchen Aether reinigen.
- 3) Aether muss trocken und wohlverschlossen aufbewahrt werden.

- 4) Wasserstoffhyperoxyd kann neben stark reducirenden Stoffen bestehen.
 - 5) Aetzkali färbt Alkohol nicht, und wird von diesem auch nicht gefärbt, wenn nicht erst der Sauerstoff der Luft seine Wirkung ausüben kann, wodurch dann wahrscheinlich Aldehyd entsteht.
 - 6) Aetzkali färbt Aether nicht und wird von diesem auch nicht gefärbt.
 - 7) Mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit können wir hinzufügen, dass ein Aether, welcher H^2O^2 enthält, auch Aldehyd nachweisen lassen wird, und dass für Aetherverwahrung Verschluss durch Korke zu empfehlen ist.
-

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Staatsapothek zu Bern.

Ueber das Thymolphtalein.

Von M. C. Traub.

Unter den zahlreichen von Baeyr und Anderen entdeckten Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen vermisst man das Thymolphtalein.

Ich hatte im Laufe einer von mit meinem früheren Collegen Hock begonnenen und von mir vollendeten Reihe von Versuchen Gelegenheit, die Beobachtung zu machen, dass auch das Thymol mit Phtalsäure eine gut krystallisirende Verbindung liefert, welche in ihren Eigenschaften in der Hauptsache sich den übrigen Phtaleinen anschliesst. Im Folgenden soll nun eine kurze Beschreibung der Darstellungsweise und der Eigenschaften dieses neuen Körpers und einiger seiner Derivate wiedergegeben werden.

Erhitzt man entsprechende Mengen Thymol und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure im Oelbade, so verwandelt sich in kurzer Zeit das Ganze in einen rothbraunen, harzartigen Körper, welcher sich in Alkalien mit schön röthlichblauer Farbe auflöst und durch Säuren wieder als röthliches Präcipitat gefällt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol werden schliesslich rein weisse Nadeln erhalten, welche sich in Alkalien mit der eben bezeichneten Färbung auflösen. — Die so erzielte Ausbeute an Phtalein ist eine geringe. Sie wird bedeutend erhöht