

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

Die unter  $180^{\circ}$  siedenden Terpene lieferten weder mit Chlorwasserstoff noch mit Jodwasserstoff krystallinische Producte. Schon Capitaine und Soubeiran<sup>1</sup> haben nur flüssige (Chlorwasserstoff-) Verbindungen zu erhalten vermocht.

Eine Einreihung des Terpens in das von Wallach vorgeschlagene System,<sup>2</sup> 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 Allary<sup>3</sup> und Wheeler<sup>4</sup>, so wie von Stanford<sup>5</sup> 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.

bezeichneten Fucus-Arten für die fabrikmässige Darstellung desselben als zu arm an Jod ausser Betracht fallen. Noch viel mehr gilt dieses für die Florideen, wenigstens für *Chondrus crispus*, das Carrageen; kein Mensch hat je daran gedacht, diese letztere Floridee, welche ja auch massenhaft zu Gebote stände, für die Jodfabrikation herbeizuziehen. Das gleiche gilt auch wohl, nach Wheeler, von *Rhodymenia palmata* Greville, („*Fucus palmatus*“). Dennoch vererbt sich die Sage, dass Kelp und Varec vorzüglich aus Fucus-Arten gebrannt werden, von Buch zu Buch. Es wäre ganz verdienstlich, wenn ein Chemiker, welchem die Tange und Florideen in lebendem Zustande bequem zur Verfügung stehen, die Aufnahme des Jods und dessen Verbreitung in den erwähnten Meeresbewohnern sorgfältig untersuchen würde. In welcher Form wandert das Jod in die Pflanzen? Als jodsaures Kalium, jodsaures Natrium oder als Jodid?

Die practische Bedeutung dieser Fragen ist allerdings nunmehr in den Hintergrund getreten, seitdem die Mutterlaugen, welche bei der Fabrication des Chilisalpeters erhalten werden, in bequemerer Weise Jod liefern; für die Pflanzenphysiologie bleiben aber die hier angedeuteten Probleme interessant genug.

Da die Laminaria, mag man die betreffende Art oder Form als *L. Cloustoni*, *L. digitata* oder *L. hyperborea*<sup>1</sup> bezeichnen, auch sonst vom pharmaceutischen Standpunkte aus in Betracht kommt, so ist diese gerade am bequemsten zur Hand, wenn es darauf abgesehen ist, das erwähnte Verhalten der grossen Tange zum Jod zu veranschaulichen.

Bei einer andern Gelegenheit<sup>2</sup> habe ich bereits gezeigt, dass man schon im Decocte von nur 5 Gramm Laminariastielen das Jod nachweisen kann, obgleich es sich wohl immer nur um einige wenige Promille<sup>3</sup> desselben, im günstigsten Falle, handeln wird. Bei der ganz ungemeinen Empfindlichkeit der Jodreactionen war wohl anzunehmen, dass eine noch geringere Menge Laminaria zu dem Versuche genügen könne. Ich finde nun in der That, dass schon 1 Decigramm Laminaria zu dem gedachten Zwecke ausreicht, eine Kleinigkeit, welche den Versuch um so auffälliger erscheinen lässt, als er am Ende auch noch mit 5 Centigramm gelingen kann.

1) Foslie, Die Laminarien Norwegens. Christiania 1884.

2) Pharm. Journal XVI (1886) 621.

3) vergl. Stanford, Pharm. Journ. XIV (1884) 1011.

Am besten ist es, die Laminariastiele zu pulverisiren und mit dem doppelten Gewichte eines geeigneten Pulvers, z. B. Bimsstein oder Kieselgur, zu mischen und zu rösten. Dieses führt man mit Hülfe einer kleinen Weingeistlampe oder vermittelt der schwächsten Gasflamme aus; sobald die Mischung aufhört, Dämpfe auszustossen, lässt man sie erkalten. Da es nicht leicht ist, die Laminaria fein zu pulvern oder zu raspeln, so kann man sich schliesslich in der Art helfen, dass man die möglichst zerkleinerten Stückchen samt dem (nicht allzu feinen) Pulver, welches zugemischt werden soll, mit Wasser kocht und unter Umrühren im Wasserbade gut trocknet. Diese Masse lässt sich alsdann leicht rösten. Bei Anwendung eines einzigen Decigramms Laminaria mit 1 bis 2 Decigr. Bimsstein zog ich die leicht verkohlte Masse mit 5 cem Wasser aus und fand im Filtrate das Jod so unzweifelhaft, dass es wohl noch aus weniger als der Hälfte eines Decigramms ebenfalls zu erhalten sein wird. So wie aber die Laminaria eigentlich eingeäschert wird, mislingt der Versuch; das Jod wird ausgetrieben, da ja selbst das Jodkalium, geschweige denn das Jodnatrium, in mässiger Glühhitze verdampft und dabei Jod abgibt. Die Beimischung von Bimsstein oder Kieselgur in angegebener Weise begünstigt eine angemessene Verkohlung so sehr, dass eben nur eine sehr leichte Röstung erforderlich ist, um den lästigen Schleim zu zerstören.

Das einfachste und sicherste Mittel, um das Jod in dem Auszuge nachzuweisen, ist das Eisenchlorid. Man setzt dem von der Röstmasse ablaufenden Filtrate ein Tröpfchen Eisenchloridlösung (1,28 spec. Gew.) zu und schüttelt; sollte die Flüssigkeit nicht sauer reagiren, so gibt man noch so viel Eisenchlorid zu, dass eben saure Reaction eintritt und schüttelt nunmehr mit einem halben Volum Schwefelkohlenstoff. Nach wiederholtem Schütteln färbt sich dieser schön violett, bisweilen erst nach einigen Augenblicken. Es ist zweckmässig, vorher das Filtrat zu theilen und die zweite Hälfte nicht mit Eisenchlorid, sondern mit einem Tropfen Chlorwasser zu versetzen, welches man mit gleich viel Wasser verdünnt hatte. Das Chlor wirkt rascher und vermag noch Jod in Freiheit zu setzen, wo das Eisenchlorid versagt. Aber der allergeringste Ueberschuss von Chlor bemächtigt sich des Jods, so dass die violette Farbe seiner Auflösung im Schwefelkohlenstoff verschwindet; bei unvorsichtigem Zusatze von Chlorwasser erscheint, wie bekannt, die Farbe gar nicht.

Die weiter gehende Empfindlichkeit der Reaction mit Chlorwasser fand ich bestätigt, als ich in der oben auseinandergesetzten Art 5 Gramm Carrageen röstete; es gelang, mit Hülfe von Chlorwasser das Jod unzweifelhaft nachzuweisen, wenn auch die Rothfärbung nur ganz schwach eintrat. Aber Eisenchlorid blieb wirkungslos. Andere Male gelang es mir nicht, in dem Carrageen Jod aufzufinden; es mag dahin gestellt bleiben, ob die geringe Menge Jod nicht bisweilen auf Salze zurückzuführen ist, welche vielleicht der Ware anhängen.

Da die Mittel zur Erkennung des Broms weniger scharf sind als die Jodreactionen, so erscheint es nicht auffallend, dass es unmöglich ist, das Brom in so kleinen Mengen Laminaria nachzuweisen, wie das Jod.

### **Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Grossherzoglich technischen Hochschule zu Darmstadt.**

### **Ueber die quantitative Bestimmung der Ameisensäure und über die Schulze-Trommsdorff'sche Bestimmung der organischen Substanz im Wasser.**

Von Joseph Klein.

Die im Juli vorigen Jahres zur Ausgabe gelangte „Festschrift zu der Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Grossherzoglichen technischen Hochschule“ enthielt eine, wie diese betitelte, Abhandlung, in welcher ich den Nachweis führte, dass die Schulze-Trommsdorff'sche Methode der Bestimmung der sogenannten organischen Substanzen im Wasser auf einer unrichtigen Voraussetzung beruht, in Folge dessen leicht unter einander schwankende Resultate erhalten werden können. Dem Folgenden habe ich nun für das Archiv der Pharmacie meine damalige Untersuchung zu Grunde gelegt, nicht weil ich der Schulze-Trommsdorff'schen Methode das Wort reden möchte, als vielmehr weil es gut ist, dass die den Methoden anhaftenden Fehler, sobald sie aufgedeckt sind, auch öffentlich besprochen werden. Bezüglich der grössern Berechtigung der Schulze-Trommsdorff'schen oder der Kubel-Tiemann'schen Bestimmungsart bleibt hierbei alles Frühere bestehen: bei dem Mangel der Kenntniss der in dem Wasser vorhandenen organischen Materie verdient weder