

und sie durch direkte Titrierung zu ersetzen, wenn man nach jedem Zusatz von Titantrichlorid genügend lange kocht und schüttelt.

Für die Untersuchung gefärbter Seide ist das Verfahren von Knecht das einzige bisher bekannte, das einwandfreie Ergebnisse liefert.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über den mikrochemischen Nachweis der Zimtsäure, besonders in Harzen berichtet O. Tunmann¹⁾. Die Zimtsäure tritt frei und als Ester in vielen pflanzlichen Sekreten auf; sie dient der Pflanze ebenso wie die Benzoësäure als Schutzmittel in den Sekreten, als Antiseptikum. Die reine Zimtsäure sublimiert leicht ohne Zersetzung auf einer Asbestplatte; die Kristalle scheiden sich sehr bald ab und polarisieren lebhaft, anfangs in grau, später in allen Farben. Selten treten kurze Nadeln auf, häufig recht charakteristische Blättchen, die oft zu mehreren verwachsen und zuweilen an Asparaginkristalle erinnern. Die Kristallformen der Zimtsäure erleichtern die Diagnose ungemein; die schönsten Kristalle befinden sich am Rande des Sublimates. Bei der Sublimation auf der Asbestplatte von 0,01 g Balsam von Liquidambar orientalis (Styrax), von Myroxylon toluifera (Tolubalsam), von Myroxylon balsamum (Perubalsam) erhält man fünf bis zehn starke Sublimate, die vollkommen kristallinisch ausfallen. Die Kristalle sind im allgemeinen grösser, als die der chemisch reinen Zimtsäure, zeigen aber in der Regel die gleichen Formen; gelegentlich findet man bis 300 μ grosse Täfelchen und bis 150 μ grosse monokline Kristalle, die in Wasser löslich sind, jedoch langsamer als die der Benzoësäure. Um das Sublimat von der Ferulasäure zu unterscheiden, versetzt man es mit einem Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung und erwärmt; die Zimtsäure entwickelt hierbei den charakteristischen Geruch nach Benzaldehyd; ausserdem zeigt die Ferulasäure ganz andere Kristallformen als die Zimtsäure. Bei dem mikrochemischen Nachweis der Zimtsäure muss man ferner Rücksicht auf die Benzoësäure nehmen, da bekanntlich beide Säuren in den Harzen oft nebeneinander vorkommen. Die Unterscheidung beider Säuren ist leicht; während die Benzoësäure sich in

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 54, 133.

den ersten Sublimaten findet, geht die Zimtsäure erst später über. Die Kristalle der Benzoëssäure erscheinen bei gekreuzten Nikols nur grau, löschen nicht vollständig aus und sind selten gut ausgebildet. Die Kristalle der Zimtsäure und ihrer Ester leuchten prächtig in allen Farben auf, zeigen schiefe Auslöschung und sind sehr gut entwickelt. Selbst die Zerrformen der Zimtsäure, welche aus kleinen Täfelchen bestehen, zeigen diese Eigenschaften, während die Benzoëssäure im Sublimat sehr unscheinbare Ausscheidungen bildet, so dass man bei gewöhnlicher Beleuchtung stark abblenden muss, um ihre Formen zu erkennen; lässt man die Sublimate an der Luft liegen, so verflüchtigt sich die Benzoëssäure in einigen Tagen. Zur weiteren Unterscheidung beider Säuren behandelt man die Sublimate mit Reagenzien. Setzt man die Zimtsäure Bromdämpfen aus, so entstehen zunächst braungelbe Tropfen; lässt man den Bromdampf etwa eine halbe Stunde einwirken, fügt alsdann eine Spur Schwefelkohlenstoff zu, bedeckt mit dem Deckgläschen und lässt einige Zeit liegen, so findet man die Zimtsäure in büschelförmig angeordneten Blättern als Dibromzimtsäure auskristallisiert; die Kristalle stehen meist senkrecht auf dem Objektträger und erscheinen deshalb als feine Nadeln. Die Benzoëssäure verhält sich bei dieser Reaktion ganz anders; die Kristalle bleiben farblos, zum Teil lösen sie sich auf. Behandelt man das Sublimat der Zimtsäure und ihrer Ester mit Silbernitrat-Lösung, so werden die Kristalle unansehnlich, zum Teil braun, verlieren im polarisierten Licht ihre prächtigen Farben und leuchten nur noch schwach grau auf; zum grossen Teil gehen sie in Lösung. Die Kristalle der Benzoëssäure lösen sich bei gleicher Behandlung wohl auf, erscheinen aber bald in besser ausgebildeten Kristallen von benzoësaurem Silber, die lebhaft polarisieren. Über den mikrochemischen Nachweis der Ester der Zimtsäure stellt der Verfasser Mitteilungen in Aussicht.

Über die Bestimmung des Wismuts im Xeroform (Bismutum tribromphenylicum) berichtet O. Schlenk¹⁾. Dem Xeroform kommt die Formel $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_2\text{OH} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ mit einem Wismutoxydgehalt von 51,5 % zu. Zur Bestimmung des Wismuts in dieser Verbindung erhitzt man nach dem Vorschlage des Verfassers 1—2 g in einem kleinen Becherglase mit etwa 20 ccm Natronlauge von 10 % unter Rühren mit einem Glasstabe bis zum Sieden der Lösung und Ausscheidung von

¹⁾ Pharm. Zeitung **54**, 538; durch Pharm. Zentralhalle **50**, 855.