

Chemische Untersuchung von Metallgemischen, welche in der Zahnheilkunde Anwendung finden.

Von R. Bender, Apotheker in Coblenz.

Von einem hiesigen Zahnarzte wurden mir zur Analyse 2 Metallcompositionen übergeben, welche in Verbindung mit Quecksilber zum Ausfüllen von Zahnhöhlungen verwendet werden.

Die eine Metallmasse war silberweiss, hart und in eine 3 mm. dicke Platte ausgegossen. Mit Hülfe eines Messers liessen sich nur schwierig einige Partikelchen abschaben. Die Platte hatte ein Gewicht von 160 g. Sie war aus den vereinigten Staaten von Nordamerika bezogen und mit folgendem Stempel versehen: Blandy, patented, March 3. 1857.

Die Analyse derselben ergab folgende Bestandtheile:

Zinn	91,630
Silber	3,820
Kupfer	4,400
Summa der Bestandtheile:	<u>99,850.</u>

Das andere Metallgemisch stellte ein silberweisses, gröbliches Pulver dar, welches mit Quecksilber gemengt, ein sehr hartes Amalgam bildete.

Die Analyse desselben ergab folgende Bestandtheile:

Silber	48,320
Zinn	36,780
Gold	14,720
Summa der Bestandtheile:	<u>99,820.</u>

Ueber den Japantalg, das sogenannte japanische Wachs.

Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Institutes der Universität Strassburg.

Von Dr. Eugen Buri.

Das japanische Wachs führt seinen Namen mit Unrecht, da es, wie bekannt, zu den Glyceriden gehört. Es lässt sich leicht mit wässerigen Alkalien verseifen.

Ueber seine Zusammensetzung finden sich zwei auffallende Angaben.¹

Erstens soll es nur aus Palmitin bestehen, bei der Verseifung also reine Palmitinsäure liefern. Diese Angabe ist deshalb auffallend, weil die Fette, thierische wie Pflanzenfette, sich durchweg als Gemenge mehrerer, mindestens zweier, Glyceride erwiesen haben.²

Zweitens soll es Dipalmitin enthalten, während man sonst die Fette immer als Triglyceride betrachtet, wofür freilich der Beweis ebensowenig scharf geleistet ist, als er es für das angebliche Dipalmitin im Japantalge ist.

In Betreff der erstern Angabe habe ich einige Versuche gemacht, welche die Unrichtigkeit der Behauptung darthun und beweisen, dass das japanische Wachs eben so gut ein Gemisch verschiedener Glyceride ist, als alle übrigen bisher untersuchten Fette.

Mit der zweiten Angabe, das Vorkommen von Dipalmitin im Japantalge betreffend, habe ich mich nicht beschäftigt, und ich halte die Erledigung dieses Punktes, nachdem die gemischte Natur des Fettes bewiesen, für schwierig.

Das japanische Wachs, welches ich untersuchte, schmilzt bei 52°. Wird es nach dem Schmelzen rasch abgekühlt und sofort wieder erwärmt, so schmilzt es schon bei 42° und erst nach längerer Zeit lässt sich der ursprüngliche Schmelzpunkt wieder erreichen. Beim Schmelzen mit Wasser ertheilt es letzterem saure Reaction. In käuflichem absolutem Alkohol löst es sich beim Erhitzen leicht auf und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile wieder heraus. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen einen gelben, weichen und leichter schmelzbaren Rückstand.

Das Wachs wurde mit Natronlauge verseift und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Die fetten Säuren wurden mehrmals mit heissem Wasser geschmolzen. Hierbei zeigte das Waschwasser, nachdem die Salzsäure bereits entfernt war,

1) Gmelin's Handbuch, IV. S. 1305.

2) Flückiger, Pharmaceutische Chemie 171. 183.

immer noch saure Reaction. Beim Verdampfen hinterliess es eine sehr geringe Menge einer leicht veränderlichen, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Säure.

Das aus der Seife abgeschiedene Gemisch fetter Säuren war nicht ganz weiss. Es erweichte bei etwa 58° und schmolz klar bei 60° . Ich löste den Säurekuchen in heissem Weingeist und liess die gelbe Lösung durch Erkalten krystallisiren. Von der Mutterlauge wurde ein Theil des Weingeistes abdestillirt, durch Abkühlen eine zweite Krystallisation erhalten u. s. w.

Die letzte, dunkelbraune Mutterlauge wurde mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, eingedampft, in Wasser gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Aether behandelt. Die vom Unge-lösten abfiltrirte, tief braune, ätherische Lösung wurde mit Salzsäure geschüttelt, vom Chlorblei abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine geringe Menge eines dickflüssigen, tiefbraunen Oeles zurück. Dasselbe blieb bei mittlerer Temperatur flüssig, unter $+10^{\circ}$ fing es an zu erstarren. Durch salpetrige Säure wurde es nicht fest. Ebenso wenig verharzte es, als es, in dünner Schicht auf Glas gestrichen, längere Zeit der Luft aus-gesetzt wurde. Es ist wahrscheinlich, dass diese ölige Säure noch kein reiner Körper war, sondern fremde Substanzen in Lösung enthielt.

Aus dem in Aether unlöslichen Theile der Bleisalze wurde die fette Säure ebenfalls mittelst Salzsäure abge-schieden.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass durch häufiges Umkrystallisiren der fetten Säuren aus Weingeist kein siche-res Resultat zu erhalten war, griff ich zur partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia in weingeistiger Lösung. Ich wandte immer etwa die Hälfte der zur vollständigen Fällung nöthigen Menge essigsaurer Magnesia an. Beide Lösungen wurden heiss vermischt und nach dem Erkalten filtrirt. Der mit Weingeist gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit verdünnter Salzsäure in der Wärme zersetzt

und der Schmelzpunkt der abgeschiedenen und gewaschenen Säure bestimmt. Von dem Filtrate wurde der Weingeist abdestillirt, zum Rückstande etwas verdünnte Salzsäure gesetzt und die abgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen, um die Magnesiasalze zu entfernen. Heintz¹ hat darauf aufmerksam gemacht, dass beim Eindampfen der weingeistigen Lösung einer fetten Säure, welche zugleich eine stärkere Säure, z. B. Essigsäure enthält, sich etwas Aethylester der fetten Säure bilden kann, welcher den Schmelzpunkt der Säure wesentlich erniedrigt. Nun enthalten die Filtrate von den Magnesianiederschlägen die frei gewordene Essigsäure. Die durch Verdampfen derselben erhaltenen Säureportionen müssen deshalb zur Zersetzung des Esters mit alkoholischem Kali gekocht werden. Dann muss der Weingeist verdampft werden und erst aus der wässerigen Lösung der Kaliseife darf die fette Säure durch Salzsäure abgeschieden werden. Ich hatte mehrfach Gelegenheit, mich von der Nothwendigkeit dieser Operationen zu überzeugen. So zeigte eine aus dem Filtrate erhaltene Säureportion unmittelbar den Schmelzpunkt 37°; durch die Behandlung mit alkoholischem Kali stieg derselbe auf 61°,5.

Es mögen hier einige allgemeine Bemerkungen über Schmelzpunktsbestimmung fetter Säuren Platz finden.

Wie es oben vom unverseiften Fette gesagt ist, so zeigen auch die fetten Säuren einen niedrigeren Schmelzpunkt, wenn sie kurze Zeit nach raschem Abkühlen wieder geschmolzen werden. Sind sie dagegen langsam abgekühlt worden, wie das zum Beispiel der Fall ist, wenn sie, um gewaschen zu werden, mit viel Wasser geschmolzen wurden und auf demselben erstarrten, so zeigen sie unmittelbar den richtigen Schmelzpunkt. Auch die aus Weingeist krystallisirten Säuren zeigen nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur den richtigen Schmelzpunkt. Ich führte die Schmelzpunktsbestimmungen in dünnwandigen Capillarröhrchen aus, und verwandte dazu entweder die aus Weingeist krystallisirte

1) Journ. f. pract. Chemie 1855, S. 1 u. ff.

Säure, oder scharfkantige Splitter der auf Wasser langsam erkalteten Säure. Ich halte das für besser, als etwas von der Säure in geschmolzenem Zustande in das Röhrchen zu saugen. Die einzelnen Säureportionen zeigten häufig keinen scharfen Schmelzpunkt. Das Erweichen und das klare Schmelzen lagen oft um 10 und mehr Grade auseinander. Es zeigte sich in diesem Falle immer, dass ein Gemisch vorlag.

Aus dem ersten Magnesianiederschlage wurde durch Zersetzung mit Salzsäure eine fette Säure erhalten, welche bei 65° erweichte und erst bei 73° klar schmolz. Aus dem Filtrate wurde auf die beschriebene Weise eine Säure erhalten, welche bei 61° — 62° schmolz. Mit jeder der beiden Portionen wurde die fractionirte Fällung so oft wiederholt, bis entweder keine Aenderung des Schmelzpunktes mehr eintrat, oder bis die Portionen zu klein wurden, um weiter fractionirt werden zu können. Auf diese Weise wurde der grössere Theil des Säuregemisches als eine Anzahl von Fractionen erhalten, welche bei 62° schmolzen, und deren Schmelzpunkt bei nochmals wiederholter fractionirter Fällung sich nicht mehr änderte. Der grössere Theil der fetten Säuren des Japantalges besteht demnach allerdings aus Palmitinsäure.

Ein kleiner Theil wurde als Portionen von höherem Schmelzpunkte erhalten. Bei diesen gelangte ich nicht zu constanten Schmelzpunkten, da die Portionen, schon ehe dies erreicht war, zu klein wurden, um eine fernere Fractionirung zu gestatten. Ich will die Schmelzpunkte der auf einander folgenden Fractionen hier anführen:

Gemisch vom Schmelzpunkt . . 63° — 68° .

Durch fractionirte Fällung entstanden 2 Portionen.

Schmelzpunkt der ersten Portion 70° — 80° .

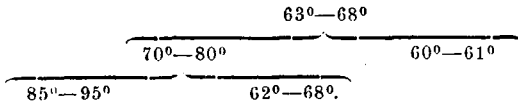
- - - zweiten - 60° — 61° .

Die erste Portion wurde nochmals fractionirt gefällt und wieder zwei Theile erhalten.

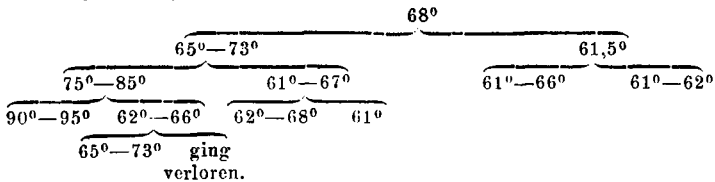
Schmelzpunkt des ersten Thl. 85° — 95° .

- - - zweiten - 62° — 68° .

Übersichtlicher werden diese Verhältnisse durch folgendes Schema:



Bei einer andern Portion gestaltete sich die fractionirte Fällung in folgender Weise:



Es ergibt sich hieraus mit aller Bestimmtheit, dass im japanischen Wachs mindestens Eine fette Säure vorhanden ist, welche einen höhern Schmelzpunkt besitzt, als die Stearinsäure.

Auch das Glycerin wurde dargestellt. Die von der Zersetzung der Seife herrührende Mutterlauge wurde mit Soda neutralisirt und eingedampft. Aus dem Rückstande wurde das Glycerin mit Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess es bei der Destillation als braunen, scharf schmeckenden Syrup. Dieser wurde im fünffachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst und die Lösung mit dem doppelten Volum Aether vermischt. Es bildete sich dadurch ein brauner, dickflüssiger Bodensatz in reichlicher Menge, während das Glycerin nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes als dicker, gelblicher Syrup erhalten wurde, der einen süssen, immer aber noch nicht reinen Geschmack hatte. Eine Probe davon mit Kaliumbisulfat erhitzt, entwickelte den Acroleingeroch aufs deutlichste.

Zum Schlusse seien die erlangten Resultate zusammengestellt.

Das sogenannte japanische Wachs ist ein Gemisch mehrerer Glyceride, unterscheidet sich also in diesem Punkte nicht von den andern Fetten.

Das Gemenge der durch Verseifung daraus zu erhaltenden Fettsäuren besteht dem grössern Theile nach aus Palmitinsäure.

Der Palmitinsäure ist eine Säure (oder mehrere) von höherem Schmelzpunkte beigemischt. Mit Bestimmtheit erwiesen ist das Vorhandensein einer Säure, deren Schmelzpunkt bedeutend höher liegt, als derjenige der Stearinsäure.

Endlich ist eine kleine Menge einer öligen Säure vorhanden.

Darstellung des Bittermandel-Wassers.

Von H. C. Vielhaber, Apotheker in Soest.

Es mag die über Aqua Amygdalar. amarar. geschriebene Literatur wohl im Stande sein, einen ansehnlichen Band auszumachen und es fast überflüssig erscheinen, dieser noch etwas beifügen zu wollen, jedoch glaube ich auf Grund mancher auf zahlreichen Revisionen gemachten Erfahrungen dies wagen zu dürfen.

Wie ich häufig bei solchen Gelegenheiten gehört habe, wird das Bittermandel-Wasser von den meisten Apothekern, die es noch selbst darstellen, für den in der Regel nicht grossen Bedarf, also in Quantitäten von zwei bis drei Pfunden, hergestellt (wo grösserer Bedarf ist, wird es meist gekauft) und hierbei in der Regel die Arbeit der Vorschrift der Pharmacopöe gemäss so geleitet, dass eine dem Gewichte der zur Verarbeitung genommenen Mandeln nahezu gleich kommende Menge von Wasser in einer einzigen Destillation gewonnen wird. Fast immer hat man bei einer derartig geleiteten Arbeit, obgleich die letzten Tropfen des Destillats noch stark nach Bittermandel-Wasser riechen und schmecken, den Verdross, dass das erhaltene Destillat den von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Gehalt an Blausäure nicht hat. Da ich meistentheils die anderthalb bis ein und drei viertelfache, einige male sogar eine das doppelte Gewicht der in Arbeit genommenen Menge bitterer Mandeln betragende Quantität an Wasser erzielt habe, und bei Erwähnung dieser Ausbeuten nicht