garten[9]) gaben eine neue Reaktion für Rotenon an, die auch für die Derriswurzel anwendbar ist:

Gibt man zu der gelben Lösung von etwa 1 mg Rotenon in 6—8 Tropfen Schwefelsäure einige Kriställchen Natriumnitrit und rührt auf dem Uhrglas um, so tritt nach vorübergehender Dunkelbraunfärbung innerhalb einer Zeit von ½—5 Minuten eine intensive Rotviolettfärbung auf, die der des Veratrins sehr ähnlich ist.

Diese Reaktion war auch für den Piscidia-Wirkstoff und die Rinde positiv, dagegen verlief die von C. R. Gros und Smith[10]) angegebene kolorimetrische Bestimmung des Rotenons bei dem Piscidia-Wirkstoff negativ. Obwohl der Wirkstoff in seiner Toxizität dem Rotenon sehr ähnelt, glaube ich nicht, daß er mit dem Rotenon identisch ist. Es ist jedoch möglich, daß der Piscidia-Wirkstoff mit einem der zahlreichen Rotenonderivate, dem Toxicarol, Deguelin, Tephrosin oder anderen verwandten Substanzen identisch ist. Weitere Versuche werden vielleicht hierüber Aufklärung bringen.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die im Handel befindliche Cortex piscidiae erythrinae tatsächlich eine für Fische hochtoxische Substanz enthält und die Wirksamkeit der Rinde nicht, wie vielfach geglaubt, auf das in ihr enthaltene Saponin zurückzuführen ist.

Weiter wurde dargelegt, daß die Isolierung dieses Wirkstoffes, der noch in Verdünnung von 1 : 80 Millionen kleine Fische zu töten vermag, auf rein physikalischem Wege durchgeführt werden muß, da durch Verseifungsprozesse die Wirksamkeit des Stoffes stark herabgemindert wird.

Die Verwandtschaft dieses Wirkstoffes mit dem Rotenon und Rotenonderivaten wird diskutiert.

[9]) Danckwortt, Budde und Baumgarten, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch Pharmaz. Ges. **1934**, 5, 6, 8.

[10]) C. R. Gros und Smith, J. Ass. off. agric. Chemists **1934**, 17. 336 (ref. Chem. Ztrbl. **1934**, II, 1673).

---

702. W. Friedel:

W. Friedel

Korrektionstabelle zur Bestimmung von $d_{4^0}^{20^0}$ (vac.) aus den durch Wägung erhaltenen Werten für $d_{20^0}^{20^0}$.

Eingegangen am 27. April 1936.

Die Dichte einer Flüssigkeit wird bekanntlich in der Weise bestimmt, daß man ein bestimmtes Volumen der betreffenden Flüssigkeit wiegt und die erhaltene Zahl durch das Gewicht des gleichen Volumens Wasser dividiert. Da die Dichte von Flüssigkeiten, insbesondere von ätherischen Ölen, beträchtliche Temperaturschwankungen aufweist (siehe die Tabelle auf S. 800 bis 807 des D.A.B. 6), hat man sich darauf geeinigt, die Dichte einer Flüssigkeit immer bei einer bestimmten Normaltemperatur zu bestimmen, nämlich bei 20° C. Man wägt also sowohl die zu untersuchende Flüssigkeit als auch die das gleiche Volumen einnehmende Menge destilliertes Wasser bei 20°. Durch Messung wird also nur das rohe, unkorrigierte spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit $d_{20^0}^{20^0}$ gefunden.

Bezeichnet man das gefundene Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit mit m und das Gewicht des gleichen Volumens Wasser mit w, so ist

$$d_{20^0}^{20^0} = \frac{m}{w}. \tag{1}$$

Wenn man die so gefundene Zahl lediglich als Kennzahl für die betreffende Flüssigkeit verwenden wollte, etwa wie ihre Jodzahl oder Verseifungszahl, so bedürfte sie keiner weiteren Korrektion.

Sobald man aber die gefundene Dichtezahl in eine Formel einzusetzen hat, um beispielsweise die Molekularrefraktion M_D aus Dichte d und Brechzahl n_D zu berechnen, muß man den gefundenen Wert auf Wasser von 4° C und auf den luftleeren Raum reduzieren, da man wissen will, wieviel Gramm 1 ccm der betreffenden Flüssigkeit bei 20° im luftleeren Raum wiegen würde. Diese korrigierte Dichtezahl bezeichnet man mit $d_{4^0}^{20^0}$ (vac.) oder meistens nur mit $d_{4^0}^{20^0}$. Man korrigiert bekanntlich die Dichte auf Wasser von 4° (denn nur bei 4° hat Wasser die Dichte 1) und auf den luftleeren Raum mit Hilfe der Formel

$$d = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda \tag{2}$$

Q ist die Dichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur und λ die Dichte der Luft, bezogen auf Wasser. Bei der Normaltemperatur von 20° C ist

$$\begin{array}{rll} Q & = 0.99823 & \text{und} \\ \lambda & = 0.00120, & \text{also} \\ \hline Q - \lambda & = 0.99703 & \end{array}$$

Setzt man diese Werte in die obige Formel ein, so kommt man zu der auf S. XXVII des D. A. B 6 angegebenen Korrektionsformel:

$$d_{4^0}^{20^0}\ (\text{vac.}) = \frac{m}{w} \cdot 0.99703 + 0{,}0012, \tag{3}$$

nach der auch die im D. A. B. 6 angegebenen Dichtezahlen aus den unmittelbar gefundenen Werten für m und w berechnet sind.

Da Verfasser bei seinen Terpenarbeiten häufig die genauen korrigierten Werte von d zu bestimmen hat, kam er auf den Gedanken, eine Korrektionstabelle zu berechnen, aus der sich die Werte für $d_{4^0}^{20^0}$ (vac.)

ohne weiteres aus den gefundenen Werten von $d^{20^0}_{20^0}$ entnehmen lassen. Hauptbedingung bleibt selbstverständlich, daß man immer genau bei der Normaltemperatur von 20° C arbeitet! Am einfachsten geschieht das beim Arbeiten mit dem bekannten Pyknometer von Sprengel-Ostwald, das man sich aus einer Glasröhre leicht selbst anfertigen kann, indem man dieses in ein Becherglas mit Wasser von 20° hängt.

Die erwähnte Tabelle war ursprünglich nur für den Privatgebrauch bestimmt; Verfasser entschloß sich aber zur Veröffentlichung, um dem Praktiker die Mühe der Berechnung abzunehmen und dadurch jeden an die Angabe der korrigierten Werte zu gewöhnen, was auch der Forderung des D. A. B. 6 entspricht. Aus diesem Grunde dürfte es sich empfehlen, die Tabelle in eine Neuauflage des D. A. B. aufzunehmen.

Aus Gleichung (1) und (3) folgt:

$$d^{20^0}_{4^0}\ (\text{vac.}) = d^{20^0}_{20^0} \cdot 0.99703 + 0.0012 \tag{4}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung könnte man sämtliche Werte für $d^{20^0}_{4^0}$ (vac.) berechnen, die den gefundenen Werten von $d^{20^0}_{20^0}$ entsprechen. Da jedoch alle Werte von $d = 0.6000$ bis $d = 1.5000$ in einer solchen Tabelle angegeben werden müßten, würde die Tabelle sehr lang werden (9000 Zeilen).

Verfasser hat daher einen anderen Weg eingeschlagen, um zu einer Tabelle zu gelangen, die bei gleicher Genauigkeit nur 28 Zeilen umfaßt und infolge dieses geringen Umfanges in jedem einschlägigen Tabellenwerk Aufnahme finden kann. Sie reicht von $d^{20^0}_{20^0} = 0{,}5892$ bis $d^{20^0}_{20^0} = 1{,}5319$. Sämtliche über 0° siedenden Flüssigkeiten bis zum Chloroform fallen unter die in der genannten Tabelle berücksichtigten Werte. Von den im Arzneibuch angegebenen Flüssigkeiten fällt nur das Bromoform mit $d = 2{,}814 - 2{,}818$ aus dem Rahmen der Tabelle. Es hätte aber keinen Sinn, die Tabelle so weit auszudehnen, da über $d = 1.53$ eben nur das genannte Bromoform eine praktische Bedeutung hat.

Wenn man nach Formel (4) die korrigierten Werte für gefundene spezifische Gewichte, die oberhalb 0.6 liegen, berechnet, so wird man stets finden, daß die korrigierten Werte kleiner als die unkorrigierten sind. Es ist also:

$$d^{20^0}_{4^0}\ (\text{vac.}) < d^{20^0}_{20^0}.$$

Es genügt somit, in der zu schaffenden Korrektionstabelle die Abweichungen Δ anzugeben, um die der gefundene Wert von $d^{20^0}_{20^0}$ vermindert werden muß, um den korrigierten Wert $d^{20^0}_{4^0}$ (vac.) zu ergeben. Wir können also die Gleichung (4) vereinfacht schreiben:

$$d^{20^0}_{4^0}\ (\text{vac.}) = d^{20^0}_{20^0} - \Delta \tag{5}$$

Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir ferner in Gleichung (4) statt der Zahlenwerte die allgemeinen Ausdrücke aus

Gleichung (2) einsetzen:

$$d^{20^0}_{4^0} \text{ (vac.)} = d^{20^0}_{20^0}(Q - \lambda) + \lambda$$

Setzt man $Q - \lambda = \varphi$, so ist

$$d^{20^0}_{4^0} \text{ (vac.)} = d^{20^0}_{20^0} \cdot \varphi + \lambda \qquad (6)$$

Aus Gleichung (5) und (6) folgt:

$$d^{20^0}_{20^0} \cdot \varphi + \lambda = d^{20^0}_{20^0} - \Delta; \text{ also}$$

$$\Delta = d^{20^0}_{20^0} - d^{20^0}_{20^0} \cdot \varphi - \lambda \cdot \text{ oder}$$

$$\Delta = d^{20^0}_{20^0}(1 - \varphi) - \lambda \qquad (7)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$\Delta = d^{20^0}_{20^0} \cdot 0.00297 - 0.0012 \qquad (8)$$

Berechnet man nach dieser Formel, welche Werte von Δ den einzusetzenden Werten für $d^{20^0}_{20^0}$ entsprechen, so findet man, daß sie zwischen $\Delta = 0{,}0006$ für $d^{20^0}_{20^0} = 0.6000$ und $\Delta = 0.0033$ für $d^{20^0}_{20^0} = 1.5000$ liegen. Man kann nun umgekehrt die Formel (8) nach $d^{20^0}_{20^0}$ auflösen und in die so gewonnene Formel

$$d^{20^0}_{20^0} = \frac{\Delta + 0.0012}{0.00297} \qquad (9)$$

eine Reihe bestimmter Werte für Δ einsetzen.

Es wurde hierfür die Reihe

$\Delta = 0.00055$	$d^{20^0}_{20^0} = 0.58922$
65	0.62289
75	0.65656
85	0.69023

usw. bis $\Delta = 0{,}00335$ gewählt und dafür die rechts daneben stehenden Werte für $d^{20^0}_{20^0}$ erhalten.

Da aber z. B. 0,00055 abgerundet = 0.0006 und
0,00065 „ = 0.0007,
andererseits aber 0,0006499 „ = 0.0006 ist, so konnte aus diesen errechneten Werten die auf S. 396 abgedruckte endgültige Korrektionstabelle aufgestellt werden, die, wie bereits erwähnt, auf 28 Zeilen alle Korrektions-

werte zwischen $d_{20^0}^{20^0} = 0{,}5892$ und $d_{20^0}^{20^0} = 1.5319$ enthält, und zwar mit der gleichen Genauigkeit wie sonst nur eine Tabelle von 9428 Zeilen bei der üblichen Anordnung derartiger Tabellen.

Korrektionstabelle.

$$d_{4^0}^{20^0} \text{ (vac.)} = d_{20^0}^{20^0} - \Delta$$

Von $d_{20^0}^{20^0}$	bis $d_{20^0}^{20^0}$	ist Δ
= 0.5892	= 0.6228	= 0.0006
0.6229	0.6565	7
0.6566	0.6901	8
0.6902	0.7238	9
0.7239	0.7575	10
0.7576	0.7911	0.0011
0.7912	0.8248	12
0.8249	0.8585	13
0.8586	0.8922	14
0.8923	0.9258	15
0.9259	0.9595	0.0016
0.9596	0.9932	17
0.9933	1.0268	18
1.0269	1.0605	19
1.0606	1.0942	20
1.0943	1.1278	0.0021
1.1279	1.1615	22
1.1616	1.1952	23
1.1953	1.2289	24
1.2290	1.2625	25
1.2626	1.2962	0.0026
1.2963	1.3299	27
1.3300	1.3635	28
1.3636	1.3972	29
1.3973	1.4309	30
1.4310	1.4645	0.0031
1.4646	1.4982	32
1.4983	1.5319	33

Beispiel für die Anwendung der Korrektionstabelle:

Man findet durch Wägung im Pyknometer für Pulegon . . . . $d_{20^0}^{20^0} = 0.9323$

Aus der Tabelle entnimmt man den Wert für . . $\Delta = 0.0016$

Mithin ist nach Gleichung (5) . . . . $d_{4^0}^{20^0}$ (vac.) $= 0.9307$

Zur Prüfung der Richtigkeit der neuen Korrektionstabelle wurde noch folgende Untersuchung ausgeführt:

Nach Gleichung (7) ist

$$\Delta = d_{20^0}^{20^0}(1-\varphi)-\lambda$$

Für zwei verschiedene Werte von Δ, nämlich Δ' und Δ'' mit den zugeordneten Werten von $d_{20^0}^{20^0}$, nämlich d' bzw. d'', gilt

$$\Delta'-\Delta'' = d'(1-\varphi)-\lambda-d''(1-\varphi)+\lambda \qquad \text{oder}$$

$$\Delta'-\Delta'' = (1-\varphi)(d'-d''). \qquad \text{Es ist also}$$

$$d'-d'' = \frac{\Delta'-\Delta''}{1-\varphi},$$

d. h. gleich großen Differenzen in den Werten für Δ entspricht eine konstante Differenz d'—d'' in den zugeordneten Werten von $d_{20^0}^{20^0}$.

Die Differenz Δ'—Δ'' hat in der Korrektionstabelle den Wert 0.0001. Es ist also

$$d'-d'' = \frac{0.0001}{0.00297} = \frac{1}{29.7} = 0.03367 \tag{10}$$

Wie man sieht, ist in der Korrektionstabelle die konstante Differenz zwischen den verschiedenen Werten für $d_{20^0}^{20^0}$ tatsächlich gleich diesem Betrage.

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen: Es wurde empirisch gefunden, daß in dem Gebiet der in der Korrektionstabelle angegebenen Werte

$$d_{4^0}^{20^0}\,(\text{vac.}) < d_{20^0}^{20^0}$$

ist. Es ist also nach Gleichung (5) zur Ermittlung des Wertes von $d_{4^0}^{20^0}$ (vac.) stets Δ von $d_{20^0}^{20^0}$ abzuziehen. Das gilt aber nur für die in der Tabelle angegebenen Werte. Bei einer hypothetischen Flüssigkeit mit dem $d_{20^0}^{20^0}$-Wert von 0.3 wäre, wie die Rechnung ergibt, der berechnete Δ-Wert zu addieren. Der Grenzwert für $\Delta = 0$ läßt sich aus Gleichung (9) leicht errechnen:

$$d_{20^0}^{20^0} = \frac{0+0.0012}{0.00297} = \frac{12}{29.7} = 0.40404,$$

d. h. bei allen spezifischen Gewichten, die oberhalb $d_{20^0}^{20^0} = 0.40404$ liegen, ist Δ von dem experimentell ermittelten $d_{20^0}^{20^0}$-Wert abzuziehen. Das ist aber bei allen oberhalb 0° und erst recht bei allen oberhalb 20° siedenden Flüssigkeiten der Fall. Die empirisch gefundene Formel (5) findet hierin ihre theoretische Stütze.