

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 14. März 1896.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 22.)

No. 7. Jahrgang XX.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870.)

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber die molecularen

Modificationen und die Multirotation der Zuckerarten.

Von M. C. Fauret.

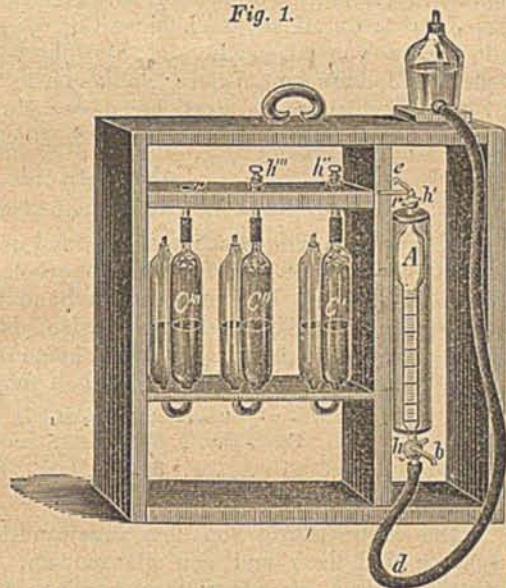
Die meisten reducirenden Zucker haben unmittelbar nach ihrer Lösung in Wasser ein ganz anderes Drehungsvermögen als nach einiger Zeit, welches letzteres dann dauernd bleibt. Wenn man die Schlüsse, die Verf. aus seinen Beobachtungen über die Glycose gezogen hat, auch auf diese anderen Zuckerarten ausdehnt, so darf man annehmen, dass jede derselben sich im Wasser in eine Modification umsetzt, die der  $\beta$ -Glycose entspricht, und dass daher das dauernde Drehungsvermögen des gelösten Zuckers wohl das dieser selben Modification ist. Verf. berichtet sodann ausführlich über das Verhalten verschiedener Zuckerarten hinsichtlich ihres Drehungsvermögens, sowie über die Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Modificationen. Verf. beschreibt so drei Modificationen der Galactose, je eine  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Galactose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Arabinose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Xylose,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Isodulcit. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 195.)  $\gamma$

Ueber gasanalytische Apparate.

Von O. Bleier.

I. Automatische Abmessung von Gasen in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande durch eine Modification von Orsat's Apparat. An dem unteren Ende der Messröhre *A* (vergl. nebensteh. Fig. 1) befindet

Fig. 1.



sich ein Dreiweghahn *h*, welcher die Verbindung mit dem Schlauch *d* oder dem horizontal nach vorn abzweigenden Glasrohr *b* herstellt. Das letztere ist für das aus der Messröhre ausfließende Wasser bestimmt und ist mit einer feinen Oeffnung versehen, durch welche das in der Messröhre befindliche

Wasser in 2—3 Minuten auslaufen kann. An dem oberen Ende der Messröhre befindet sich ein Zweiweghahn *h'*, welcher dieselbe mit der Glasröhre *r* oder mit der horizontal nach rückwärts abzweigenden Capillarröhre *e* verbindet, durch

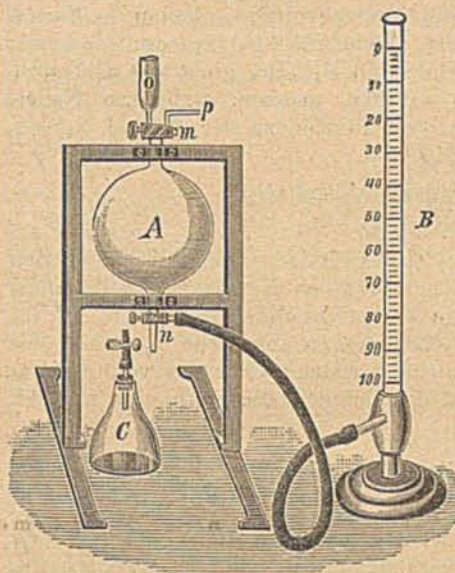
welche das Gas aus dem Gasometer einströmt. Die Messröhre fasst zwischen den beiden Glashähnen genau 100 ccm. Die horizontale Glasröhre *r* besitzt an den Stellen, wo die Capillaren nach *C'* und *C''* abzweigen, je einen Dreiweghahn, *h''* und *h'''*. *C'''* braucht nicht durch einen besonderen Hahn abgesperrt zu werden. Alles übrige ist identisch mit dem Apparate von Orsat-Muencke.

Nachdem die Messröhre mit Wasser gefüllt ist, lässt man das zu untersuchende Gas bei *e* eintreten, während das Sperrwasser bei *b* ausfließt. Nun wird zuerst der Hahn *h'* geschlossen, und dann durch den Hahn *h* die Verbindung der Messröhre mit dem Schlauch hergestellt. Die Absorption kann nun ohne eine weitere Ablesung sofort beginnen, indem man den Hähnen *h'* und *h''* die entsprechende Stellung giebt und das Gas nach *C'* überführt; der weitere Gang der Analyse erfolgt in der bekannten Weise.

II. Apparat für die Gastitration. Der Apparat (Fig. 2) besteht aus einer Glaskugel *A*, an welche oben ein Dreiweghahn *m*, der zu dem Becheraufsätze *o* oder der Capillarröhre *p* führt, unten der Dreiweghahn *n* angeschmolzen ist. Dieser ist mit Blechstreifen an 2 Stellen in einem eisernen Gestell befestigt. Der Inhalt der Glaskugel *A* beträgt 500—600 ccm; der genaue Inhalt zwischen den beiden Glashähnen ist auf dem Glase aufgeschrieben. Als Niveau- und Messgefäß dient die in einem Holz- oder Eisenfuß stehende Röhre *B*,

welche 100 ccm fasst und in  $\frac{1}{5}$  ccm getheilt ist. Dieselbe ist durch einen 75 cm langen Schlauch mit dem Dreiweghahn *n* verbunden. Zum Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch die Auslaufspitze des Dreiweghahnes *n* dient der zuvor evacuirte Erlenmeyerkolben *C*. Zunächst trocknet man *A* und lässt das zu untersuchende Gas, je nachdem es leichter oder schwerer als Luft ist, bei *p* resp. bei *n* eintreten. Nachdem  $3\frac{1}{2}$ —4 l durchgeströmt sind, man also annehmen kann, dass die

Fig. 2.



Luft aus *A* verdrängt ist, schliesst man zunächst den Hahn, bei dem das Gas auströmt, dann den anderen, und lässt das Gas einige Zeit unter Ueberdruck stehen. Inzwischen liest man den Barometerstand u. die Temperatur in der Nähe des Apparates ab. Nach ca. 5 Minuten öffnet man den einen Glashahn und lässt den Ueberschuss des eingegangenen Gases entweichen. Das abgemessene Volumen (d. h. der Inhalt der Glaskugel) muss dann auf 0° und 760 mm reducirt werden, wenn die Titerflüssigkeiten auch auf das reducirt Volumen eingestellt sind. Nun schreitet man zur Absorption des zu titirenden Gasbestandtheiles.

Absorptionsflüssigkeiten, deren Menge nicht bestimmt zu werden braucht, weil die Titerflüssigkeit direct auf das gelöste Gas einwirkt (z. B. Wasser für Salzsäure und Ammoniak), lässt man einfach aus dem Becheraufsatz einfließen. Solche Absorptionsmittel hingegen, welche in gemessenem Ueberschusse angewendet werden (z. B. Barytwasser für Kohlensäure), müssen in *B* eingefüllt werden. Dann lässt man, nachdem durch Ausfließenlassen einer kleinen Menge durch die Auslaufspitze alle Luftblasen aus dem Schlauch verdrängt sind, eine gemessene Menge nach *A* eintreten. Nach vollendeter Absorption wird das Absorptionsmittel durch die Auslaufspitze in den evacuirten Kolben *C* eingesaugt, mit Wasser, welches aus dem Becheraufsatz einfließt, nachgewaschen und dann nach den bekannten Methoden in *C* titirt. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 260.)  $\gamma$

Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel. Von Henry Arctowski. (Ztschr. anorgan. Chem. 1896. 11, 272.)

Ueber eine Function, welche der Periodicität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht. Von Flawian Flawitzky. (Ztschr. anorgan. Chem. 1896. 11, 264.)

Chemische Untersuchungen und spectroscopische Studien über verschiedene Elemente. Von Jean Servais Stas. (Chem. News 1896. 73, 88.)

## 2. Anorganische Chemie.

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

Von A. Clever und W. Muthmann.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid entsteht ein in schönen orangeröthen Prismen krystallisirender Körper, dem nach neueren Untersuchungen von Schenck, sowie nach denen der Verf. die Formel  $N_4S_4$  zukommt. Trägt man in eine Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff Brom im Ueberschusse ein, so fällt nach 24-stündigem Stehen in tiefbroncefarbenen, feinen prismatischen Krystallen ein Körper aus, der durch schnelles Trocknen auf Thonscherben leicht analysenrein hergestellt werden kann. Derselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; Salpetersäure wirkt oxydirend unter Feuererscheinung, conc. Schwefelsäure bildet Stickstoff, Schwefeldioxyd und Bromschwefel. Mit Wasser entsteht schweflige Säure und eine eigenthümlich riechende, noch nicht näher untersuchte Substanz. Der Körper

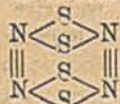


hat nach den Verf. die Formel  $N_4S_4Br_4$ . Lässt man ihn an der Luft liegen, so verdunstet Bromschwefel, und es entsteht eine gelbe, amorphe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenfalls unlösliche Substanz von der Formel  $N_4S_6Br_2$ . Lässt man Bromdämpfe in der Kälte auf Schwefelstickstoff einwirken, so wird Brom begierig absorbiert; die ganze Masse verflüssigt sich, und nach einigen Tagen bilden sich beinahe erbsengrosse, tief granatrothe Krystalle von der Zusammensetzung  $N_4S_4Br_6$ . Dieselben sind leicht zersetzlich; bei längerem Liegen an der Luft entsteht wieder  $N_4S_6Br_2$ . Lässt man eine Lösung von Stickstoffdioxid in Schwefelkohlenstoff auf Schwefelstickstoff einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden an den Wandungen des Gefässes eine weisse Krystallmasse ab. Dieselbe ist äusserst zerfliesslich, besteht aus doppeltbrechenden, kleinen, farblosen Blättchen, und hat nach den Verf. annähernd die Formel  $NSO_4$ . Mit Wasser reagirt die Substanz heftig unter Zischen; es entweicht Stickoxyd und Schwefelsäure geht in Lösung. Suspendirt man  $N_4S_4Br_4$  in Schwefelkohlenstoff und digerirt mit Stickstoffdioxid-Lösung, bis die zuerst auftretende Gasentwicklung aufgehört hat, so scheidet sich ein feinpulveriger, aus mikroskopischen Prismen bestehender Körper ab, während die Lösung tiefroth von freiem, im Schwefelkohlenstoff gelösten Brom wird. Der entstandene Körper ist von schöner kanariengelber Farbe und ziemlich luftbeständig; erst nach längerem Liegen an der Luft beginnt er, sich unter Stickstoffdioxid-Entwicklung zu zersetzen. Ob die Formel für diesen Körper  $NSO$  oder  $N_5S_6O_4$  ist, konnten die Verf. noch nicht endgültig entscheiden; sie halten die Formel  $NSO$  wohl für die wahrscheinlichere, obwohl die Analysenresultate besser auf  $N_5S_6O_4$  stimmen. Auch die Substanz  $N_4S_6Br_2$  giebt mit Stickstoffdioxid eine Verbindung, die in schönen, grossen, tiefgelben Nadeln krystallisirt. Eine Reihe von Analysen führten zu der Formel  $N_4S_6O_6$ . (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 340.) 7

### Ueber den Schwefelstickstoff.

Von Rud. Schenck.

Die Schwefelverbindung des Stickstoffs ist schon seit langer Zeit bekannt. Sie ist ein in schönen orangeröthen Nadeln krystallisirender Körper, seinem Moleculargewichte entspricht die Formel  $N_4S_4$ . Verf. hat nach zwei Richtungen hin Untersuchungen angestellt, zunächst über die Einwirkung von Reductionsmitteln, sodann über die von Aminen. Verf. hält als Constitutionsformel des Schwefelstickstoffs die folgende

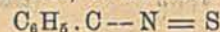


für wahrscheinlich: Er stellte Schwefelstickstoff dar, indem

er Schwefeldichlorid in Benzol löste und trockenes Ammoniak einleitete. Er erhielt so einen schön krystallisirenden Körper, dessen Eigenschaften in allen Stücken mit den Angaben früherer Forscher übereinstimmten; nur fand Verf. den Schmelzpunkt bei  $178^\circ$ , also höher als früher ( $160^\circ$ ). Der Körper ist äusserordentlich explosiv. Bringt man Natriumäthylat mit Alkohol verdünnt und Schwefelstickstoff zusammen, so löst sich der letztere. Mit absolutem Aether kann man aus der alkoholischen Lösung einen Körper fallen, der in kleinen glänzenden Schüppchen krystallisirt, Dichroismus zeigt und sich in absolutem Alkohol mit rother Farbe löst. Er ist äusserordentlich zersetzlich, so dass eine Analyse nicht möglich war. Tertiäre Amine wirken auf Schwefelstickstoff gar nicht ein, aus Pyridin und Chinolin lässt er sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Aehnlich verhalten sich die primären und secundären Amine der aromatischen Reihe. In Anilin löst er sich bei mässigem Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, erst in hoher Temperatur zersetzt er sich; als Zersetzungsproducte treten auf: Ammoniak, Stickgas, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Dasselbe Verhalten zeigen Methylamin, Diphenylamin und Naphtylamin. Erwärmt man Schwefelstickstoff mit wasserfreiem Piperidin, so krystallisirt nach dem Erkalten ein weisser Körper aus, von dem die Mutterlauge auf Zusatz von Wasser noch eine grosse Menge fallen lassen. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Aus Methylalkohol krystallisirt er in dünnen glänzenden Blättern, die sich fettig anfühlen und einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch besitzen; der Schmelzpunkt liegt bei  $73-74^\circ$ . Die Verbindung zeigt in allen Stücken vollkommene Uebereinstimmung mit dem Körper, den Michaelis aus Schwefeldichlorid und Piperidin erhalten hat, mit dem Thiodipiperidin  $C_5H_{10}N-S-N.C_5H_{10}$ . Erwärmt man Schwefelstickstoff mit wasserfreiem Dimethylamin im geschlossenen Rohre, so löst er sich auf. Bei der Destillation nach Abdunsten des Dimethylamins scheint sich der Rückstand zu zersetzen. Unter  $100^\circ$  ging ein farbloses Oel über, die Fractionen über  $100^\circ$  waren roth gefärbt, in dem Fractionirkolben blieb ein tiefgrünes Harz zurück. Die Fraction unter  $100^\circ$  wurde nun mit Wasserdampf destillirt und getrocknet. Das übergegangene Oel erstarrt in einer Kältemischung. Es bilden sich dabei hübsche glänzende Blättchen von Thiodimethylamin  $(CH_3)_2N-S-N(CH_3)_2$ ; letzteres hat einen höchst unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch, der an den Senföle erinnert.

Beim Einwirken von Benzylamin auf Schwefelstickstoff erhält man einen weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der in Alkohol, Aether und Essigäther schwer, in Schwefelkohlenstoff leichter

löslich ist und bei  $230-231^\circ$  schmilzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $(C_7H_5.N)_x$ . Die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Pinner und Klein beschriebenen polymeren Benzonnitril, dem Kyaphenin. Vermeidet man starke Erwärmung und wendet einen kleinen Ueberschuss von Benzylamin an, so erhält man noch einen anderen, in hübschen gelben Prismen krystallisirenden Körper, der in Aether und Essigäther sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Wasser unlöslich ist und bei  $104-105^\circ$  schmilzt. Er zerfällt beim Erwärmen schnell in Kyaphenin und Schwefel; er ist daher anzusprechen als das Thioamid



der Thiobenzoesäure,  $\begin{array}{c} || \\ S \end{array}$ . Phenylhydrazin wirkt auf

Schwefelstickstoff in der Kälte nicht ein; beim gelinden Erwärmen tritt eine stürmische Entwicklung von Ammoniak und Stickgas auf, daneben Schwefelwasserstoff und Benzoldampf. (Lieb. Ann. Chem. 1896. 290, 171.) 7

### Ueber die Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Von J. H. Kastle und J. H. Bullock.

Verf. empfehlen sowohl für Vorlesungszwecke als auch zur Darstellung grösserer Quantitäten Säure folgende Methode:

1. Bromwasserstoffsäure. Ungefähr 15—20g Naphtalin werden in einer kleinen Menge o-Xylol (oder auch Kerosin) in einer Florentiner Flasche gelöst. Durch einen Tropftrichter, dessen Ende unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht, lässt man langsam Brom zufließen. Das sich sofort entwickelnde Bromwasserstoffgas wird durch eine Woulffsche Flasche geleitet, in der sich eine concentrirte wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure mit darin suspendirtem rothem Phosphor befindet. Das etwa entwickelte Brom wird hier ganz zurückgehalten. Das Gas geht dann durch eine U-Röhre mit rothem Phosphor und eine oder mehrere Trockenröhren mit Phosphorpentoxyd; man erhält die Bromwasserstoffsäure als ein farbloses Gas.

2. Jodwasserstoffsäure. Gleiche Volumina fein vertheiltes Jod und fein pulverisirtes, gewöhnliches Harz (Colophonium) werden mit etwas mehr weissem Sande innig gemischt und in einer Glasretorte erhitzt. Es entwickeln sich Jodwasserstoff und wenig Joddämpfe, und eine dunkelbraune Flüssigkeit destillirt über. Letztere, sowie die Joddämpfe werden in einer vorgelegten Woulffschen Flasche condensirt; das Gas geht sodann durch eine U-Röhre mit rothem Phosphor, wo die etwa noch vorhandenen Reste von Joddampf zurückgehalten werden. Dann streicht das Jodwasserstoffgas durch einen Chlorcalciumthurm, der abwechselnd mit Lagen von Glaswolle und Phosphorpentoxyd gefüllt ist und in dem die Jodwasserstoffsäure vollkommen getrocknet wird. — Aus 10 g Jod erhielten die Verf. bei dieser Methode 5,4 g Jodwasserstoffsäure. (Amer. Chem. Journ. 1896. 18, 105.) 7

### Ueber Silicide.

Von G. de Chalmot.

Erhitzt man eine Mischung von Sand und Holzkohle im elektrischen Ofen in Gegenwart von Kupfer, so erhält man leicht Kupfersilicide. Wendet man einen Ueberschuss von Sand und Holzkohle an, so kann ein krystallisirtes Silicid erhalten werden, das wahrscheinlich die Formel  $Cu_2Si_3$  hat. Verf. hat bisher noch keine ganz reinen Krystalle darstellen können. Die reinste Probe gab folgende Resultate:

	Berechnet für $Cu_2Si_3$	Gefunden
Cu . . . . .	60,08 . . . . .	60,30
Si . . . . .	39,92 . . . . .	38,62—38,82
Fe . . . . .		0,64

Das Eisen rührte von dem angewandten Sande her. Die Silicidkrystalle sind flach und von glänzendem, blau-weissem, metallischem Aussehen. Das spec. Gew. der unreinen Krystalle war 4,25. Dieses Silicid ist viel weicher als Eisen- oder Silbersilicid; es ritzt Glas nicht und lässt sich leicht pulverisiren. Von Königswasser werden die Krystalle angegriffen, ein Theil des Kupfers wird gelöst, und es bildet sich Kieselsäure. Sehr leicht werden die Krystalle zersetzt durch eine Mischung von Kalium- und Natriumcarbonat und Kaliumnitrat. Unterwirft man eine Mischung von Kieselsäure, Kohle und Kalk (oder irgend einem anderen Flussmittel) einem directen elektrischen Strom von hoher Ampère- (240) und niedriger Voltzahl (20—30), und wird die Kathode von Kupfer gebildet, so kann ein noch höherer Procentsatz Silicium mit dem Kupfer vereinigt werden. Verf. erhielt so eine Legirung mit 51,51 Proc. Silicium und 48,52 Proc. Kupfer; grössere Mengen von Calcium waren auch vorhanden. — Verf. unterwarf ferner eine Mischung von Sand, Holzkohle, Kalk und Silberstückchen einem Strome von 240 A und 25 V und erhielt ein Silbersilicid, das jedoch etwas Calcium enthält. Dieses Silicid ist hart genug, um Glas zu ritzen, von grauer Farbe und anscheinend homogen und krystallinisch. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure ( $1 HNO_3 + 2 H_2O$ ) wird nur ein Theil des Silbers gelöst unter gleichzeitiger Bildung von Kieselsäure. Verf. nimmt daher, abweichend von Moissan, an, dass das Silicium und Silber nicht nur einfach gemischt, sondern chemisch gebunden sind. (Amer. Chem. Journ. 1896. 18, 95.) 7



Ueber die krystallisirten Jodüre von Strontium und Calcium. Von Tassilly. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 205.)

Neue Untersuchungen über die Metallniederschläge. Von J. B. Senderens. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 208.)

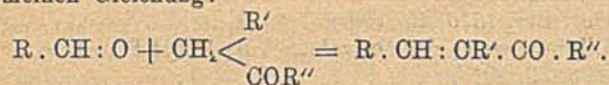
Einige Eigenschaften der flüssigen Jodwasserstoffsäure. Von R. S. Norris und F. G. Cottrell. (Amer. Chem. Journ. 1896. 18, 96.)

### 3. Organische Chemie.

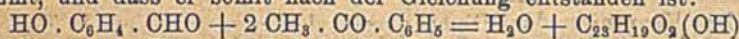
#### Zur Einwirkung der Aldehyde auf Ketone.

Von A. Cornelson und St. v. Kostanecki.

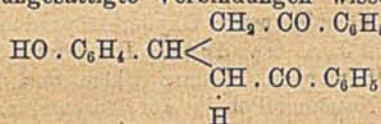
Nach den Untersuchungen von Schmidt und von Claisen und Ponder reagiren die Aldehyde auf Ketone bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der allgemeinen Gleichung:



Diese Art der Condensation tritt mit Leichtigkeit ein; die Reaction braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Die Resultate, die Verf. bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Acetophenon erhalten haben, liessen es als erwünscht erscheinen, das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem Verf. bei Gegenwart von concentrirtem Alkali ein ganz anderes Product als das 2-Oxybenzalacetophenon erhielten. Bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton oder mit Acetophenon zu den entsprechenden Ketonen unter Anwendung einer bedeutend concentrirteren Natronlauge, als bisher üblich, haben Verf. stets neben dem 2-Oxybenzalacetophenon noch einen zweiten Körper beobachtet, dessen Menge um so grösser wurde, je mehr Alkali man hinzusetzte. Der neue Körper spaltete sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge glatt in Salicylaldehyd und Acetophenon, musste also durch Condensation der beiden genannten Körper entstanden sein. Er krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln (das 2-Oxybenzalacetophenon bildet gelbe Tafeln) und war in Alkali vollständig unlöslich, im Gegensatz zu 2-Oxybenzalacetophenon. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten im Kohlenstoffgehalt genau auf die Formel eines o-Oxybenzalacetophenons. Erst das Studium seiner Derivate stellte fest, dass dem Körper die Formel  $C_{22}H_{20}O_3$  zukommt, und dass er somit nach der Gleichung entstanden ist:



Der neue Körper wird hiernach dargestellt, indem man zwei Moleküle Acetophenon auf 1 Mol. Salicylaldehyd bei Gegenwart von starker Natronlauge einwirken lässt. Denselben Körper erhält man auch durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von 2-Oxybenzalacetophenon mit Acetophenon bei Gegenwart von conc. Natronlauge. Die Addition von Acetophenon hier führt nach dem, was wir über die Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen wissen, zu der Formel:

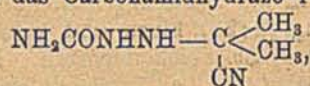


Hiernach würde der Körper o-Oxybenzaldiacetophenon zu nennen sein und in die Klasse der 1.5-Diketone gehören. Bisher hat man zur Darstellung von 1.5-Diketonen nur solche Ketone, die „saure Methylwasserstoffatome“ enthielten, wie die Körper vom Acetessigestertypus, direct auf einen Aldehyd oder auf ein ungesättigtes Keton einwirken lassen. Der vorliegende Fall, wo ein nach dem Typus  $CH_3 \cdot CO \cdot R'$  zusammengesetztes Keton — das Acetophenon — mit einem Aldehyd bei Gegenwart eines passenden Condensationsmittels zu einem 1.5-Diketon zusammentritt, stellt zahlreiche Synthesen dieser interessanten Körperklasse in Aussicht. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 240.)

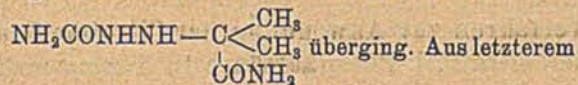
#### Ueber Hydrazinderivate der Isobuttersäure.

Von Joh. Thiele und Carl Heuser.

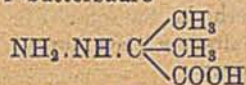
Während Phenylhydrazinsäuren schon seit längerer Zeit bekannt sind, kennt man analoge Derivate des Hydrazins selbst noch nicht. Durch Anlagerung von Blausäure an das Acetonsemicarbazon erhielten Thiele und Stange das Carbonamidhydrazo-i-butyro-nitril



welches durch vorsichtiges Behandeln mit Salzsäure in Carbonamidhydrazo-i-butyramid



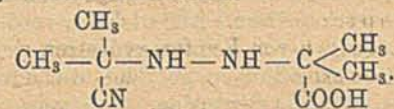
erhielten sie durch vollkommene Verseifung und Abspaltung des Harnstoffrestes die Hydrazin-i-buttersäure



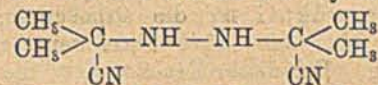
und ihre Benzaldehydverbindung, allerdings nur in unreinem Zustande.

Durch weitere Ausarbeitung des angedeuteten Verfahrens gelang es leicht, sowohl die Benzaldehydverbindung, als auch durch Kochen derselben mit Wasser die freie Hydrazinsäure in reinem Zustande zu erhalten. — Hydrazin-i-buttersäure ist wegen des Hydrazinrestes nur noch eine sehr schwache Säure; sie bildet auch keine Salze mehr mit Basen, vereinigt sich aber leicht mit einem Aequivalent Mineralsäure. Es wurden das Sulfat, Chlorhydrat und Nitrat analysirt.

Aus Acetonhydrazin-i-buttersäure entsteht das Mononitril der symmetrischen Hydrazoisobuttersäure:



Ein einfacherer Weg, zur Hydrazo-i-buttersäure zu gelangen, ist folgender: Durch gleichzeitige Einwirkung von Cyankalium und Aceton auf Hydrazinsulfat entsteht das Dinitril der Hydrazoisobuttersäure.



— Die durch Verseifung des Dinitrils erhaltene Säure erwies sich als vollständig identisch mit der aus der Nitrilsäure entstandenen. Beim Erwärmen mit Wasser verhält sich das Dinitril wie das Mononitril, es spaltet Blausäure ab. In Folge der Hydrazogruppe besitzt es schwach basische Eigenschaften. Obwohl die Hydrazo-i-buttersäure zwei Carboxyle enthält, bildet sie nur mit einem Aequivalent Metallsalze (z. B. mit Calcium, Kalium, Ammonium), da das eine Carboxyl durch die Hydrazogruppe neutralisirt ist.

Es wurde auf verschiedene Weise versucht, durch Kohlensäureabspaltung von der Hydrazoisobuttersäure zum Hydrazoisopropyl  $(CH_3)_2HC \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$  zu gelangen, welches durch Oxydation das Azoisopropyl, den ersten Azokohlenwasserstoff der Fettreihe, hätte liefern sollen. Leider scheiterten die Versuche an der grossen Beständigkeit der Säure, die im Vacuum fast ganz unzersetzt sublimirte. Als Dicarbonsäure bildet die Hydrazoisobuttersäure neutrale Ester von

der Formel  $NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$  und  $NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOCH_3$ . Durch

Oxydation des Hydrazo-i-buttersäurenitrils entsteht leicht und glatt das

Azo-i-buttersäurenitril  $CH_3 \begin{matrix} > \\ > \end{matrix} C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \text{CN} \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} - N = N - C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \text{CN} \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ ; ganz analog lassen

sich auch die Ester der Hydrazosäure zu den Estern der Azosäure oxydiren. Aus letzteren ist leicht das Azo-i-buttersäureamid, sowie das azo-i-buttersäure Kalium darzustellen.

Von den Hydrazoverbindungen unterscheiden sich die Azokörper sehr scharf durch ihre Unfähigkeit, Salze zu bilden. Von allen bisher bekannten Azoverbindungen unterscheiden sich diese neuen Azokörper schon äusserlich sehr auffallend: sie sind zum Theil nur ganz schwach gelblich, zum Theil absolut farblos. Die freie Azoisobuttersäure konnte aus dem Kaliumsalze, einem fast weissen Pulver, nicht gewonnen werden, da sie anscheinend nicht beständig ist. Auf Zusatz von Säuren, auch Essigsäure, zu dem Kaliumsalze, wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten, und es entstehen quantitativ Aceton u. Hydrazinisobuttersäure.

Die freie Hydrazo-i-buttersäure lässt durch Oxydation (mit Bromwasser) ihren gesammten Stickstoff gasförmig entweichen neben Kohlensäure. Es entsteht zuerst Azo-i-buttersäure, diese spaltet Kohlensäure ab und geht über in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure, welche durch die entstehende Bromwasserstoffsäure gespalten wird in Aceton und Hydrazinisobuttersäure. Zwei Moleküle der letzteren werden unter Stickstoffentwicklung wieder oxydirt zur Hydrazo- bzw. Azo-i-buttersäure. Aus einem Molekül Hydrazoisobuttersäure entsteht somit ein Molekül Hydrazinisobuttersäure, aus zwei Molekülen der letzteren wieder ein Molekül Hydrazosäure, so dass bei jeder Wiederholung des Processes ein Molekül Hydrazinisobuttersäure verschwindet. In der Flüssigkeit ist also schliesslich nur noch Aceton vorhanden, auf welches überschüssiges Brom unter Bildung substituirtter Acetone einwirkt. (Lieb. Ann. Chem. 1896. 290, 1.)

#### Biuretreactionen.

Von Hugo Schiff.

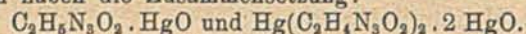
Biuret wird vortheilhaft dargestellt, indem man trockenen Harnstoff in einer konischen Kochflasche durch trockene Salzsäure zunächst in den flüssigen salzsauren Harnstoff überführt und diesen bis gegen  $180^\circ$  erhitzt. Von der schwammigen weissen Masse wird die Salzsäure abgesaugt und Salmiak und etwas Harnstoff durch wenig Wasser ausgezogen. Es bleiben Biuret und Cyanursäure zurück. Zur quantitativen Trennung beider kocht man sie mit verdünntem weingeistigen Kali am Rückflusskühler; ungelöst bleibt Kaliumcyanurat, Biuret geht vollständig in die Lösung über.

Biuretkali,  $C_2H_5N_3O_2$ , KOH, krystallisirt zum Theil beim Erkalten der weingeistigen Lösung in Nadeln aus, ist in weingeistiger Kalilauge

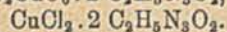
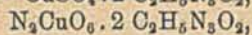
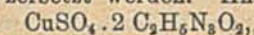


wenig löslich, wird auch durch dieselbe beim Kochen nur langsam zersetzt, leichter durch Wasser, durch die Kohlensäure der Luft oder durch Erwärmen im Luftbad auf etwa 90°. Durch Erhitzen mit Jodalkylen wird Biuret zurückgebildet.

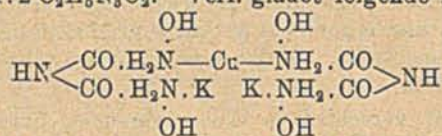
Biuretquecksilberoxyd. Mercurinitrat fällt aus heisser wässriger Lösung ein weisses Krystallpulver. Wird das Filtrat durch verdünnte Kalilauge oder Kaliumcarbonat zum Theil neutralisirt, so fällt eine zweite Verbindung in gelblichen käsigem Flocken aus. Diese Verbindungen haben die Zusammensetzung:



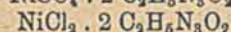
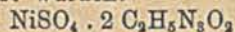
Biuret mit Kupfersalzen. Aus nicht zu verdünnten wässrigen oder weingeistigen Lösungen von Kupferoxydsalzen werden durch Biuret hellblaue krystallisirte Verbindungen gebildet, die durch Erwärmen mit mehr Wasser theilweise zersetzt werden. Analysirt wurden:



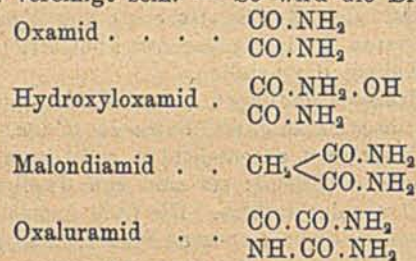
Biuretkupferoxydkali ist die altbekannte, die sog. Biuretreaction bewirkende, aber bis heute nicht rein erhaltene und nicht analysirte Verbindung. Bei dieser Reaction tritt die Säure des Kupfersalzes nicht in die rothe Verbindung ein. Letztere wurde in verschiedener Weise erhalten, am besten aus Biuretkali, conc. wässrigem Kupferacetat und Ausfällen durch weingeistiges Kali. Die quantitativen Synthesen, sowie die gewichtsanalytischen Daten führen zur Zusammensetzung:  $Cu(OH)_2 \cdot 2KOH \cdot 2C_2H_5N_3O_2$ . Verf. glaubt folgende Formel annehmen zu können.



Biuretnickelverbindungen. Ein den Kupfersalzen gleiches Verhalten gegen Biuret zeigen als einzige Metallsalze die Nickelsalze. Die Biuretnickelsalze sind blassgrüne krystallisirte Verbindungen, welche durch heisses Wasser leichter zersetzt werden als die entsprechenden Kupferderivate. Analysirt wurden:



Biuretreactionen anderer Diamide. Zur Hervorrufung der Biuretreaction bedarf es mindestens zweier Gruppen ( $-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ), welche im Molekül an ein einziges Atom Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden oder durch eine oder mehrere Gruppen ( $-\text{CO} \cdot \text{NH}$ ) in offener Kette vereinigt sind. Beide Gruppen ( $-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ) können auch, wie im Oxamid, direct vereinigt sein. — So wird die Biuretreaction auch erhalten durch:

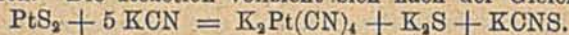


(D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 298.)

#### Darstellung der Salze der Platincyanwasserstoffsäure, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{H}_2$ .

Von Arnulf Schertel.

Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Platinsulfid (durch Fällung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoff bei 60–70° erhalten) wird mit einer Lösung von Cyankalium in der Wärme behandelt. Die farblose Flüssigkeit enthält gleiche Mengen Schwefel als Kaliumsulfid und als Rhodanat. Nach dem Eindampfen krystallisirt Kaliumplatincyanür,  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in den bekannten Formen und mit den bekannten Eigenschaften. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Ebenso wurde Platincyanbaryum,  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ , erhalten. Benutzt man zur Auflösung des Platinsulfides das gewöhnliche, ungefähr zur Hälfte aus Cyannatrium bestehende Cyankalium des Handels, so krystallisirt zuerst das von Martius beschriebene Doppelsalz,  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , aus in prachtvollen dunkelorange-farbigen Krystallen mit blauem Oberflächenschimmer und zeisiggrüner Fluorescenz. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 204.)

#### Die Alkaloide der Samen der blauen und der weissen Lupine.

Von S. Davis.

Verf. hat in E. Schmidt's Laboratorium eine vergleichende Untersuchung der Alkaloide von *Lupinus angustifolius* und *Lupinus albus* ausgeführt, die folgende Hauptergebnisse aufweist. Den Alkaloiden — Lupaninen — kommt die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$  zu. Das „flüssige“ (zerfließliche) Lupanin, welches Soldaini aus der weissen Lupine darstellte, ist identisch mit dem flüssigen Lupanin Siebert's aus den Samen der blauen Lupine. Die Bezeichnung als flüssige Alkaloide ist nicht berechtigt, sie krystallisiren aus Petroleumäther in farblosen, bei 44° schmelzenden Nadeln. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend,

Davis bezeichnet sie daher als Rechts-Lupanin. — Dem von Soldaini isolirten festen, bei 99° schmelzenden Alkaloide kommt dieselbe Formel zu, bezw.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_2$ . Es ist die inactive racemische Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Lupanin. Durch Ueberführung in das Rhodanid kann es in die beiden Componenten gespalten werden. Ebenso kann durch Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen des Rechts- und Links-Lupanin das inactive regenerirt werden. Das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins lässt sich in alkoholischer Lösung durch Brom unter Aufnahme von Wasser in zwei neue Basen  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$

und  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$  spalten, so dass die Formel in  $\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_7\text{H}_9\text{N} \end{array}$  aufzulösen sein

dürfte. (Apoth.-Ztg. 1896. 11, 94.)

Zur Kenntniss des Isatins. Von E. Schunck u. L. Marchlewski. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 194.)

Neue Bildungsweise der Oxazole. Von Emil Fischer. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 205.)

Untersuchungen in der Hexamethylenreihe III (Synthese des Nononaphtens.) Von N. Zelinsky und A. Reformatzky. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 214.)

Ueber Cacteenalkaloide. Von A. Heffter. II. Mittheilung. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 216.)

Ueber Diphenylenketon und Pseudo-Diphenylenketon. Von W. Kerp. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 228.)

Ueber Oxybenzalacetophenone. Von H. Bablich u. St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 233.)

Ueber  $\alpha$ -Cumaryl-Phenylketon. Von St. v. Kostanecki und J. Tambor. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 237.)

Ueber das Pyrazolon. Von Ludwig Knorr. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 249.)

Zur Constitutionsfrage der 2,3-Oxynaphtoesäure. Von M. Schöpff. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 265.)

Ueber  $\gamma$ -Carbodiphenylimid. Von C. Schall. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 270.)

Ueber Thiodiazoverbindungen. Von Eugen Bamberger und E. Kraus. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 272.)

Wanderungen der Diazogruppen. Von C. Schraube u. M. Fritsch. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 287.)

Zur Kenntniss der Diphenyloxäthylaminbasen. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 295.)

Ueber (B,3-) Methylindazol. Von S. Gabriel und R. Stelzner. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 303.)

Ueber einige Derivate des *m*-Xylols. Von A. Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 310.)

Ueber den Abbau des Menthols. Von E. Jünger u. A. Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 314.)

Untersuchungen über Terpene: Oxydationsproducte des Camphens. Von J. E. Marsh und J. A. Gardner. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>1)</sup> mitgetheilt worden. (Journ. Chem. Soc. 1896. 69–70, 74.)

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Säureamide. Von J. B. Cohen und W. H. Archdeacon. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>2)</sup> mitgetheilt worden. (Journ. Chem. Soc. 1896. 69–70, 91.)

Ueber Theobrominperjodide. Von G. E. Shaw. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>3)</sup> mitgetheilt worden. (Journ. Chem. Soc. 1896. 69–70, 102.)

## 4. Analytische Chemie.

### Quantitative Bestimmung des Jods im Leberthran.

Von M. Gorges.

Man verseift 25 g Leberthran mit 25 g pulverisirtem Kaliumnitrat und 30 g alkoholischer Kalilösung (5 g Kali auf 25 g Alkohol) auf dem Wasserbade und trocknet die Seife vollkommen auf dem Sandbade. Durch Verbrennung in der Muffel verwandelt sich die Seife in graue Asche, welche bei einer Temperatur nahe der Dunkelrothgluth weiss wird. Diese Asche, hauptsächlich aus Kaliumcarbonat, Kaliumjodid etc. bestehend, versetzt man bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Essigsäure und bringt die Lösung in ein Decantirgefäss. Man setzt dann 5 ccm Ammoniumpersulfatlösung (1:20) hinzu und zieht das Jod aus durch Schütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wird mit  $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfat titirt. (Journ. Pharm. Chim. 1896. 6. Sér. 16, 228.)

### Verfahren zur Anwendung der Citratmethode bei Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach Wagner.

Von F. Mach und M. Passon.

Zur Beschleunigung der Phosphorsäurebestimmung in Thomasmehlen nach der Citratmethode dampfen die Verf. 100 ccm der mit Wagner'scher Lösung erhaltenen Phosphorsäurelösung in einem Kolben

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1895. 19, 2297.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1895. 19, 2126.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 114.



von 500 ccm Inhalt mit 10 ccm conc. Schwefelsäure, 15 ccm conc. Salpetersäure und 1 Tropfen Quecksilber ein und erhalten die Mischung bis zur Entfärbung im Kochen. Nach dem Erkalten fällt man das Quecksilber mit 20 ccm einer 1-proc. Kochsalzlösung aus, spült den Inhalt des Kolbens in einen 200-ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und versetzt 100 ccm des Filtrats, nachdem es vollkommen abgekühlt ist, mit 100 ccm der gebräuchlichen Ammoniumcitratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur. Im Uebrigen verfährt man in der üblichen Weise. Die nach vorstehender Methode erhaltenen Resultate weichen von den nach der Molybdänmethode gewonnenen Ergebnissen bei 28 Proben, welche die Verf. vergleichsweise ausführten, um nicht mehr als 2 mg von einander ab. (Ztschr. angew. Chem. 1896, 129.)  $\beta$

### Quantitative Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten.

Von Henri Lasne.

Im Anschluss an einen früheren Artikel<sup>4)</sup> bespricht Verf. ausführlich die Fällung der Thonerde als Phosphat, sowie die verschiedene Zusammensetzung des Niederschlages nach den verschiedenen Methoden und Verhältnissen. Verf. erörtert theils kurz, theils ausführlicher alle vorgeschlagenen Methoden, einige unter Beifügung von Tabellen, in denen er seine Analysenresultate zusammenfasst. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 237.)  $\gamma$

### Die Analyse von Zinnschlacke.

Von Henry Bailey.

Die Schlacke, die man beim Schmelzen von Zinnerzen erhält und die technisch unter dem Namen „Glasschlacke“ bekannt ist, besteht hauptsächlich aus Doppelsilicaten von Thonerde und Eisen, mit einem wechselnden Gehalt an Zinnsilicat, minimalen Mengen körnigen Metalls, Kalk, Wolfram etc. Für technische Zwecke fordert man gewöhnlich nur Angabe des Gehaltes an Eisen, Zinn und Kieselsäure. Verf. giebt folgende schnelle Methode für diese Bestimmungen an: 2 g Schlacke, möglichst fein im Achatmörser zerstoßen und zerrieben, werden mit 10 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Sandbade bis zur Trockne eingedampft und erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Dann fügt man 20 ccm starke Salzsäure hinzu und erhitzt einige Zeit bis zum Sieden. Wenn alle löslichen Körper gelöst sind, verdünnt man mit einer gleichen Menge Wasser und stellt dann zwei Zinkstäbe in die Lösung, bis alles Eisen reducirt ist. Am besten lässt man das Gefäß an einem warmen Orte ungefähr eine Stunde stehen, um auch vollkommene Reduction des Zinns zu erreichen. Dann entfernt man die Zinkstäbe, nachdem man vorsichtig das etwa anhängende, schwammige Zinn zurückgespült hat, filtrirt und wäscht aus; in dem Filtrat titirt man das Eisen mit  $\gamma$ -Kaliumbichromat. Den Niederschlag, aus schwammigem Zinn und Kieselsäure bestehend, bringt man vom Filter wieder in ein Gefäß und erhitzt mit 10 ccm starker Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure (um etwa vorhandenes Wismuth zu oxydiren), bis die Kieselsäure weiss erscheint. Dann verdünnt man, filtrirt und wäscht die Kieselsäure mit siedendem Wasser gut aus. Durch das warme Filtrat leitet man dann einen starken Strom von Schwefelwasserstoff und lässt an einem warmen Orte stehen, bis sich das Zinnsulfid vollständig abgesetzt hat. Letzteres wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, vorsichtig verascht und als Zinnoxid gewogen. (Chem. News 1896. 73, 88.)  $\gamma$

### Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers.

Von F. Mawrow und W. Muthmann.

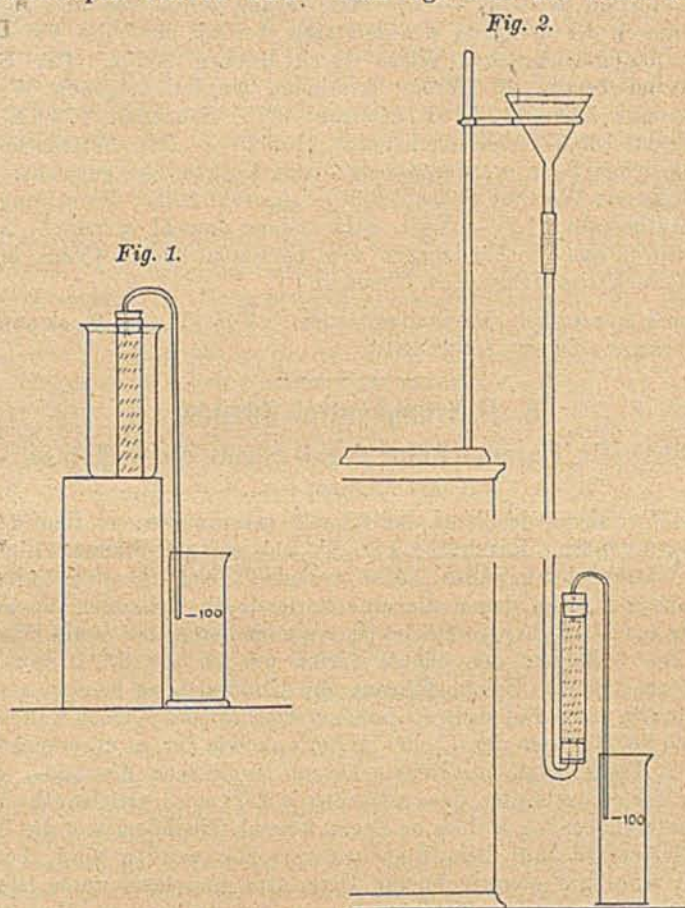
Mischt man eine Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure, so bildet sich bei Temperaturen unter 60° ein gelbrother Niederschlag, der nach Würtz, Bartlett u. Merrill aus Kupferwasserstoff besteht. Bei höheren Temperaturen zerfällt derselbe in seine Bestandtheile. Verf. haben sich dieser Reaction zur quantitativen und qualitativen Trennung des Kupfers von Zink und Cadmium bedient, da die Abscheidung des Kupfers, selbst in den kleinsten Mengen, aus schwefelsauren Lösungen auf dem angegebenen Wege eine vollständige ist. Die Methode ist anwendbar bei Sulfaten, Acetaten und Nitraten (in letzterem Falle darf nicht allzu viel freie Salpetersäure vorhanden sein), nicht anwendbar ist sie, wenn die Lösung Chlor enthält, weil in diesem Falle die unterphosphorige Säure zu Chlorür reducirt, welches von dem Reduktionsmittel nicht mehr angegriffen wird. Die qualitative Trennung des Kupfers vom Cadmium ist hiernach äusserst bequem. Man verwendet dazu die käufliche unterphosphorige Säure, die zwar meist Verunreinigungen, Gyps, sowie etwas freie Schwefelsäure enthält. Man versetzt die Lösung der Metalle mit einer entsprechenden Menge des Reagens und erhitzt so lange zum Sieden, bis sich das Kupfer zu dunkel gefärbten Flocken zusammengeballt hat. Man filtrirt sodann ab, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt im Filtrat das Cadmium mit Schwefelwasserstoff. Das ausfallende Cadmiumsulfid ist rein gelb gefärbt und enthält keine Spur von Kupfersulfid beigemischt; die Trennung ist eine vollständige. — Analog gestaltet sich die quantitative Bestimmung und Trennung des Kupfers. Wenn eine salzsaure Lösung vorliegt, so stellt man durch Eindampfen mit Schwefelsäure zunächst das Sulfat her, verdünnt die Flüssigkeit soweit, dass sie auf 0,1 g Cu etwa 100—200 ccm

Wasser enthält, fügt einige Cubikcentimeter der Lösung von unterphosphoriger Säure hinzu und erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, d. h. bis der zunächst ausfallende Kupferwasserstoff völlig in Kupfer verwandelt ist. Der schwammige, krystallinische Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter oder in einen Goochtiigel gebracht, mit siedendem Wasser, Alkohol und endlich Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Verf. haben mit dieser Methode sehr genaue Resultate erhalten. (Ztschr. anorg. Chem. 1896. 11, 268.)  $\gamma$

### Bemerkung zur Wiener Gerbstoffbestimmungsmethode.

Von Josef Schneider.

Anstatt die Gerbstofflösung bei der Filtration durch Hautpulver durch einen Heber zu saugen (Fig. 1), kann sie unter nachstehenden Bedingungen unter Druck filtrirt werden (Fig. 2). Das Hautpulver (6 g) wird wie sonst in ein 13 cm langes und 2 cm liches Rohr gefüllt. Man verschliesst dieses auf einer Seite, schiebt zuerst ein feines, genau an das Rohr anschliessendes Messingdrahtsieb hinein, und trägt das Hautpulver in kleinen Portionen ein, wobei man jede Partie in dem schwach geneigt gehaltenen Rohre mittelst Draht oder Glasstab auflockert, hinunterschiebt und an die frühere Partie ohne Druck anlegt. Wenn 6 g eingefüllt sind, muss das Pulver eben zu der Stelle kommen, wohin der zweite Kautschukstöpsel reichen wird. Man legt auch auf dieser Seite ein



Messingdrahtsieb oder auch noch ein wenig Baumwolle vor den Verschluss. An das untere Ende setzt man das 8 mm breite und 150 cm lange Zuflussrohr an, an das obere das enge, gut gereinigte Abflussrohr. Man muss nun die Gerbstofflösung am Anfang ganz langsam zusetzen, so dass sie im Zuflussrohre nur um 5—10 mm höher steht als im Hautpulver. Beim raschen Zugiessen, wenn das Hautpulver noch nicht aufgequollen ist, würde es in die Höhe steigen und so dicht werden, dass kein Tropfen nach dem Aufquellen durchkommen könnte. Erst in dem Maasse, als die Flüssigkeit im Filter fast freiwillig aufsteigt und die untere Hautschicht dicht und fest wird, kann man die Lösung höher, zuletzt bis zum Trichterrand zusetzen. Die ersten 5 ccm des Filtrats werden weggegossen, worauf der Apparat keine Aufsicht mehr braucht. (Časopis českého lékařnictva 1896. 15, 4.)  $js$

### Belträge zur Analyse der Fette. VI. Wollwachs.

Von J. Lewkowitsch.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Verf. eine Untersuchung über die Constitution von Wollfett (Yorkshirefett) und kam zu dem Schlusse, dass der Theil des natürlichen Wollfettes, den Verf. damals „neutrales Fett“ nannte, im strengsten Sinne des Wortes reines Wachs ist. Das natürliche Wollfett gleicht dem ihm am nächsten stehenden Bienenwachs, insofern als es einen beträchtlichen Theil freier Fettsäuren und einen geringen Gehalt an freien Alkoholen enthält, ausserdem reines Wachs. Verf. schlägt vor, für das Handelsproduct auch weiterhin den Namen „Wollfett“ beizubehalten, dem neutralen Theile des Wollfettes aber den Namen „Wollwachs“ zu geben. Zur näheren Untersuchung des Wollwachses wurde dasselbe durch Schmelzen entwässert, das ent-

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Report. 1896. 20, 47.



wässerte Wachs in absolutem Alkohol gelöst und mittelst metallischen Natriums verseift. Der Alkohol wurde abdestillirt und die Mischung von Seife und Alkoholen noch warm in Wasser gegossen. Mit diesem wurde sie geschüttelt, bis die Temperatur so weit heruntergegangen war, dass man gewöhnlichen Aether bequem zusetzen konnte. Nach kräftigem Schütteln mit letzterem wurde die Mischung einige Tage stehen gelassen. Es schieden sich dann drei Schichten ab: 1. Oben eine Aetherschicht, bestehend aus der ätherischen Lösung der Alkohole — unverseifbare Stoffe; 2. unten am Boden eine wässrige Schicht, eine Seifenlösung, und 3. eine dicke Zwischenschicht, die eine in Wasser wenig lösliche Seife darstellte. Die Aetherschicht wurde abgehoben, mit Wasser gut ausgewaschen, die Mischung von Schicht 2 und 3 mit Aether mehrere Male ausgezogen und dieser Aetherauszug mit heissem Wasser ausgewaschen. Man erhält so die unverseifbaren Stoffe, die Alkohole, aschenfrei. Der Gehalt an letzteren betrug 51,84 Proc.; es war eine ölige, hellgelbe Substanz, Schmelzp. 46–48°C., Jodz. 26,35. Die genaue Zusammensetzung dieser unverseifbaren Stoffe wird Verf. erst noch eingehender untersuchen, doch kann er schon jetzt constatiren, das Cetylalkohol überhaupt nicht und Cholesterin nur in geringen Mengen vorhanden ist. — 2. Die Trennung der leicht löslichen Seife (Schicht 2) von der festen Seife (Schicht 3) wurde durch Filtration bewirkt. — Die Seifenlösung wurde von dem gelösten Aether durch Abdestilliren des letzteren befreit, und die Fettsäuren dann in der gewöhnlichen Weise durch Kochen isolirt. Der Gehalt an letzteren betrug 25,5 Proc.; bestimmt wurden folgende Werthe: Schmelzpunkt 52,5–56,5°C., Jodz. 9,95, Säurezahl 173,88, Verseifungszahl 189,67 und Aetherzahl 15,79. — Die Fettsäuren der wenig löslichen Seife wurden zuerst durch Kochen frei gemacht; Verf. erhielt folgende Werthe: Jodz. 6,95, Säurezahl 106,5, Verseifungszahl 128,2, Aetherzahl 21,7. — Verf. wies sodann sowohl in Schicht 2, wie in Schicht 3 das Vorhandensein von Lactonen nach. (Nach einges. Sparatabdruck aus Journ. Soc. Chem. Ind.)

Bestimmung der Parasulfanilsäure. Von Karl Brenzinger. (Ztschr. angew. Chem. 1896, 131.)

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Schnelle Untersuchung der Qualität eines Mehles.

Von O. Campion.

Das Verfahren des Verf. ist schnell auszuführen, es liefert zwar keine ganz genauen Resultate, kann jedoch als Anhaltspunkt für eine weitere Untersuchung gelten. Man verschafft sich zuerst 2 Serien zu je 3 Mehltypen, von denen die eine Serie durch Cylinder-, die andere durch Steinmahlung hergestellt ist (letztere sind stets von etwas blauerem Ton). Die 3 Muster der beiden Serien werden mit 00, 0 und erste Qualität bezeichnet. Bei Ausführung der Untersuchung benutzt man ein geschwärztes, etwas rauhes Brettchen, auf welches man je einen Kaffeelöffel der Mehle der 3 Typen der 1. oder 2. Serie, sowie der zu untersuchenden Proben in Form länglicher Rechtecke und in gleichen Abständen neben einander derart ausbreitet, dass zwischen je 2 Typen 1 gleichstarke Probe des zu untersuchenden Mehles zu liegen kommt. Nachdem nun die Plätze der 5 Mehlsorten mit Bleistiftmarken versehen worden sind, bedeckt man mit einer gut abgetrockneten Glasplatte und lässt unter leichtem Drucke die Ränder der Mehlhäufchen zusammenfließen. Man taucht dann den ganzen Apparat vorsichtig in schiefer Lage unter Wasser. Es zeigen sich bei den Mehlen interessante Farbenunterschiede; der Typus 00 erscheint von sehr blasser, gelber Rahmfarbe, 0 ist mehr gelb gefärbt, die I. Qualität besitzt noch tiefere Färbung. Der Vergleich der Farbenunterschiede zeigt, welcher Kategorie das zu untersuchende Mehl angehört. Ein blaues Mehl ist gewöhnlich von schlechter Beschaffenheit und liefert ein Schwarzbrod, das schwierig in die Höhe treibt. (Ann. Pharm. 1896, 2, 10.)

### Ueber die Unzulänglichkeit der gegenwärtig angewendeten Methoden zum Nachweis von Alkoholesig.

Von H. Quantin.

Ebenso wie die anderen Nahrungsmittel wird auch der Weinessig in den mannigfaltigsten Weisen verfälscht; unter diesen Verfälschungen besteht die am häufigsten angewendete, aber vom hygienischen Standpunkte aus unschädlichste, in dem Zusätze von Alkoholesig zum Weinessig. Abgesehen von dem eigenartigen Bouquet, das der Weinessig hat, unterscheidet er sich von dem Alkoholesig durch einen verhältnissmässig hohen Gehalt an Trockenextract und Weinstein, die dem Alkoholesig fehlen. Man sollte nun meinen, dass eine gleichzeitige Abnahme im Gehalte an Trockenextract und Weinstein auf einen Zusatz von Alkoholesig schliessen lässt; doch kann dies auch von einem Zusatz von Wasser zu einem an Essigsäure reichen Essig herrühren. Nach den Arbeiten von Girard und Dupré im städtischen Laboratorium zu Paris überschreitet das Verhältniss der Essigsäure zum Trockenextract im Weinessig nie den Werth 4,9, während für Alkoholesig dieses Verhältniss stets über 13 war. Girard glaubte in dem Werthe 4,9

ein Kriterium gefunden zu haben, um Alkoholesig in einem Weinessig nachzuweisen. Verf. stellt nun in seiner Abhandlung fest, dass die Zahl 4,9 durchaus nicht der Maximalwerth ist, den das betr. Verhältniss erreichen kann, und daher auch nicht länger bei den gerichtlichen Gutachten zugelassen werden darf. Verf. weist zunächst an Beispielen nach, dass es ganz einfach ist, ohne Wein oder Weinessig ein Product herzustellen, das bei der Analyse die Kennzeichen und die Verhältnisszahl 4,9 des reinen oder sogen. reinen Weinessigs zeigt; hingegen giebt es auch, wie Verf. nachweist, eine grosse Zahl Weinessigarten, die das Verhältniss 4,9 nicht aufweisen. Girard und Dupré begehen nach dem Verf. schon gleich einen Fehler dadurch, dass sie in einem normalen Weine das Verhältniss des Gewichts des Alkohols zum Extracte wie 4 zu 1 annehmen. Der Wirklichkeit viel näher als die Zahl 4 kommt nach dem Verf. die Zahl 6,5. Verf. meint zum Schluss, man könne vielleicht die Gegenwart von Alkoholesig im Weinessig nachweisen durch Zusatz einer minimalen Menge eines unschädlichen, aber leicht erkennbaren Stoffes zu dem zur Fabrikation bestimmten Alkohol; Phenolphthalein in Dosen von 1–2 g pro 1 hl würde vollkommen diesen Zweck erfüllen. (Monit. scient. 1896. 4. Sér., 10, 171.)

### Zur Untersuchung und Beurtheilung der Süssweine.

Von M. Barth.

Verf. hat eine Anzahl notorisch reiner Tokayer sowie griechischer Weine untersucht und glaubt auf Grund der erhaltenen Resultate an Weine ungarischen und griechischen Ursprungs, so weit dieselben Medicinalzwecken dienen sollen, folgende Anforderungen stellen zu dürfen: Tokayer Weine sollen den Charakter concentrirter Weine zeigen, welche aus theilweise überreifen Trauben ohne jeden Zucker- oder Alkoholzusatz gewonnen werden. In den Szamorodniweinen sollen in 100 ccm wenigstens 3 g zuckerfreies Extract, 0,20 g Asche und 0,04 g Phosphorsäure enthalten sein. Der Glyceringehalt ist verhältnissmässig hoch und sinkt nie unter die bei besseren deutschen Weinen beobachtete Grenze. Der noch vorhandene Zucker besteht zum grösseren Theile, bis zu 70 Proc. und mehr, aus Lävulose. Bei den süssigen Tokayer Ausbruchweinen beträgt das zuckerfreie Extract selbst bei geringeren Qualitäten mehr als 3,5 g in 100 ccm, bei einem Zuckergehalte von 8 Proc. und darüber erreicht dasselbe wenigstens 4 g pro 100 ccm. Der Aschengehalt der Tokayer Ausbruchweine liegt in keinem Falle unter 0,25 g pro 100 ccm, der Gehalt an Phosphorsäure nie unter 0,06 g in 100 ccm. Auch das Verhältniss von Glycerin zum Alkohol ist ein sehr hohes. Stets überwiegt bei diesen Weinen die Lävulose die Dextrose. Auch die übrigen ungarischen Süssweine sollen ein zuckerfreies Extract von 3 g, einen Aschengehalt von 0,24 g und 0,04 g Phosphorsäure pro 100 ccm enthalten. Der Glyceringehalt wird etwas unter denjenigen der deutschen Weine herabgehen dürfen, indessen sollten auch hier wenigstens 6 g Alkohol in 100 ccm durch Gährung entstanden sein. In dem noch unvergohrenen Zucker muss stets Lävulose vorherrschen. Die sog. griechischen trockenen Weine sind keine concentrirten Weine, ihr Gehalt an zuckerfreiem Extracte geht bis auf 2,4 g, der Aschengehalt bis auf 0,20 g und die Phosphorsäure bis auf 0,017 g pro 100 ccm herunter. Falls diese Weine einen Zusatz von Alkohol erhalten haben, sollte letzterer nicht mehr als 2 Proc. betragen. Auch bei den noch vorhandenen geringen Mengen Zucker muss die Lävulose die Dextrose erheblich überwiegen. — Die griechischen Süssweine sollten wenigstens 3 g zuckerfreies Extract, mindestens 0,24 g Mineralstoffe und zum wenigsten 0,03 g Phosphorsäure in 100 ccm enthalten. Der Glyceringehalt dieser Weine ist wesentlich niedriger als bei Tokayer Weinen, da erstere regelmässig einen Spritzusatz erhalten; doch sollten von dem vorhandenen Alkohol mindestens 6 g in 100 ccm durch Gährung im Most entstanden sein. Der vorhandene Zucker soll aus den Trauben entstammen, also wird immer Lävulose vorherrschen. Das Verhältniss von Lävulose zur Dextrose schwankt bei griechischen Süssweinen von 55:45–66:34. Der Schwefelsäuregehalt darf 0,092 g, der Gehalt an Chlor 0,03 g pro 100 ccm nicht überschreiten.

Betreffs der Untersuchung obiger Weine ist Folgendes zu bemerken: Das Extract der Süssweine wurde aus dem spec. Gewichte des entgeisteten Weines nach der Tabelle von Halenke und Möslinger berechnet. Bei der Bestimmung der Dextrose und Lävulose, welche aus dem Gehalt an Invertzucker und der Polarisation nach Halenke ermittelt wurden, erhält man bei Süssweinen keine scharfen, bei der Tokayeressenz sogar unbrauchbare Zahlen, da in letzterem Falle, auch nach der Bleifällung, ausser Zucker noch ein optisch rechtsdrehender, der Isomaltose ähnelnder Körper in Lösung bleibt, welchen auch Schmitt bei Untersuchung der Cabinettsweine beobachtet hat. Verf. empfiehlt daher die Zuckerbestimmung bei Süssweinen nach Soxhlet-Sachsse, wobei der vorbereitete Wein einerseits mit Fehling'scher Lösung, andererseits mit Sachsse'scher Lösung titirt wird. Die Berechnung beider Zuckerarten geschieht mittelst einer Gleichung mit zwei Unbekannten, indem 1 g Dextrose = 210,4 ccm Fehling'sche bzw. 302,5 ccm Sachsse'sche Lösung, 1 g Lävulose = 194,4 ccm Fehling'sche bzw. 449,5 ccm Sachsse'sche Lösung reducirt. Auch

<sup>5)</sup> Der Zucker wurde als Invertzucker berechnet.



bei der Polarisation von Süssweinen sind besondere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, zumal man mittelst derselben geringe Mengen unveränderten Rohrzuckers entdecken will. Verf. neutralisirt den Wein genau, dampft, um den Alkohol zu entfernen, auf die Hälfte des Volumens ein, wobei das Anhängen trockener Theilchen an die Gefässwandung sorgfältig vermieden werden muss; alsdann wird der auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllte Wein mit Bleiessig behandelt und das Filtrat bei 15° C. polarisirt. Zur Inversion versetzt man 50 ccm des vom Alkohol befreiten Weines mit 5 ccm 1-proc. Salzsäure, erhitzt 1/2 Stunde im siedenden Wasserbade, neutralisirt, füllt auf 50 ccm auf, behandelt mit Bleiessig und polarisirt das Filtrat bei 15° C. (Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1896. 3, 20.) *st*

### Eine Reaction auf Fettstoffe.

Von S. Vreven.

Man giebt 1 Tropfen des Fettstoffes auf eine blanke neue Porzellanplatte und fügt eine ganz geringe Menge Rohrzucker und 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu. Auf Umrühren mit dem Glasstabe entstehen zuerst gelbe oder braune Farbentöne; nach Verlauf von 10 Minuten färben sich jedoch die Ränder des Magma rosaroth, und bald färbt sich die ganze Masse schön lila; bei festen Fettkörpern soll man die Porzellanplatte etwas erwärmen. Mit Ausnahme von Crotonöl und Nussöl geben alle Fettkörper mehr oder weniger gut die Lilafärbung. Auf Zufügen von Schwefelsäure allein ohne Zucker entstehen nur Gelb- und Braunfärbungen. Aetherische Oele geben, auf diese Weise untersucht, nur jene Reactionen, welche sie auf alleinigen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zeigen, ebenso verhalten sich Wachs, Vaselin und Glycerin. (Annal. Pharm. 1896. 2, 9.) *v*

Ueber die spontanen, sowie durch das Kochen hervorgebrachten Veränderungen der Milch. Von A. Béchamp. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 248.)

## 7. Physiologische, medicinische Chemie.

### Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalibenzoate.

Von M. G. Rebière.

Die wechselnde Zusammensetzung der medicinisch angewandten Benzoate veranlasst den Verf., ein einfaches Verfahren zur quantitativen Analyse derselben anzuarbeiten. Behandelt man ein bestimmtes Gewicht eines Alkalibenzoates mit einer genügenden Menge Salzsäure und dampft zur Trockne ab, so verflüchtigt sich die Benzoësäure und die überschüssige Salzsäure, während Alkalichlorid zurückbleibt. Seine Menge kann durch Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung nach Mohr ermittelt werden. Die Zahl der verbrauchten com Silberlösung sei = n. Lässt man nun auf die gleiche Menge des Benzoats gelöst in Wasser n ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure einwirken, so sättigen diese genau die vorhandene Base, und die in Freiheit gesetzte Benzoësäure kann mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titrirt werden. Die verbrauchten com Lauge, welche als n' bezeichnet seien, zeigen den Gehalt an Säure an. Es sind nun 3 Fälle möglich:

1.  $n = n'$ ; das Salz ist neutral;
2.  $n > n'$ ; das Salz ist basisch und die Differenz  $n' - n$  zeigt den Ueberschuss an Alkali an;
3.  $n < n'$ ; das Salz ist sauer und die Differenz  $n' - n$  zeigt den Ueberschuss an Säure an.

Diese Methode lässt sich auch für die meisten anderen benzoësauren Salze anwenden. (Journ. Pharm. Chim. 1896. 6. Sér. 3, 113.) *z*

### Stearinsäure in einem Gallenstein.

Von M. L. Fouquet.

Unter einer Collection menschlicher Gallensteine, aus dem Laboratorium von Prof. Hugouenq stammend, zeichnet sich einer durch hellgelbe Farbe, runzelige Oberfläche und längliche Form aus; sein Gewicht betrug annähernd 3 g. Im Innern war er schwammig und elastisch. Auf dem Platinblech erhitzt, schmolz die Substanz und verbrannte unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes; sie war in heissem Wasser unlöslich, nach dem Ansäuern mit Salzsäure schwammen ölige Tröpfchen oben auf, welche nach dem Filtriren als weisse krystallinische Massen zurückblieben und sich in Aether lösten. Die krystallinische Masse löste sich auch in heisser verdünnter Sodalösung. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten gelatinös und liess auf Zusatz von verdünnter Salzsäure weisse, lange, seidenglänzende, bei 70° schmelzende Nadeln auskrystallisiren. Auf diese Eigenschaften hin hält der Verf. sie für Stearinsäure. Die vollständige Analyse des Gallensteins ergab:

Stearinsäure . . . . .	31,75 Proc.	Magnesia . . . . .	7,23 Proc.
Phosphorsäure . . . . .	12,95 „	Kali und Natron . . . . .	9,02 „
Kalk . . . . .	32,00 „	Wasser u. organ. Substanz	7,05 „

Der hohe Gehalt an Kalk lässt darauf schliessen, dass die Stearinsäure an diesen gebunden ist. (Journ. Pharm. Chim. 1896. 6. Sér. 3, 117.) *z*

### Untersuchung eines Mandelsteines.

Von Berlioz und Lépinos.

Ueber die Zusammensetzung der in den Mandeln (Tonsillen) des Menschen vorkommenden Steine existiren nur wenig genauere Angaben.

Die Verf. fanden ein solches Concrement aus folgenden Stoffen bestehend: Wasser 3,9 Proc., organische Stoffe 19 Proc., Calciumphosphat 48,76 Proc., Magnesiumphosphat 22,88 Proc., Calciumcarbonat 5,46 Proc., Eisen in Spuren. Dieser Befund weist darauf hin, dass der Mandelstein sein Entstehen dem käseartigen Detritus verdankt, welcher oft die Vertiefungen der Mandeln erfüllt. (Répert. Pharm. 1896. 52, 1.) *v*

### Der zeitliche Ablauf

#### der Stickstoffausscheidung im Harn nach einer Mahlzeit.

Von B. Tschlenoff.

Verf. bestimmte bei seinen Versuchen, die er zum grössten Theile an sich selber ausführte, die ganze Stickstoffmenge im Harn nach der volumetrischen Methode der Harnstoffbestimmung mit einem von v. Traczewsky-Bern verbesserten Gerard'schen Apparate. Aus den durch Tabellen erläuterten Resultaten seiner Versuche, die Verf. auch graphisch dargestellt hat, zieht er folgende Schlüsse: 1. Die Stickstoffausscheidung im Harn nach einer Mahlzeit steht im bestimmten Verhältniss zur Resorption desselben im Magendarmcanal. 2. Die stündliche Bestimmung des Stickstoffs nach einer Mahlzeit gewährt uns einen Einblick in die Verhältnisse der Magen- und Darmverdauung bezw. Resorption, indem man an der Stickstoffcurve den Antheil des Magens und Darmes erkennen kann. 3. Die Curven von Fleisch und Pepton unterscheiden sich wesentlich von einander. 4. Bei Störung der Magenverdauung oder Magenresorption verliert die Stickstoffcurve ihr regelmässiges Verhalten. 5. Die stündliche Bestimmung des Stickstoffs im Harn nach Fleisch und Pepton kann bei Magenkranken unter Umständen als diagnostisches Mittel angewendet werden. (Nach einges. Separatabdr. aus dem Correspond. Blatt für Schweizer Aerzte. 1896.) *c*

#### Durch Ueberschuss von Harnsäure anormaler Urin.

Von G. Grinon.

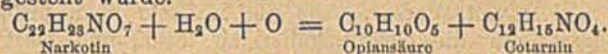
Der Urin, welcher die Aufmerksamkeit des Verf. auf sich lenkte, war klar und liess nach mehrstündigem Stehen nur einen unbedeutenden Bodensatz ausfallen. Beim Kochen entstand keine Trübung, aber nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure eine sehr ausgesprochene Trübung, die indessen in keiner Weise der bei eiweisshaltigem Urin üblichen gleich. Einen ebenso reichlichen Niederschlag gaben Essigsäure und Salzsäure, derselbe löste sich im Ueberschuss der Säure auf. Der Niederschlag gab sehr deutlich die Murexidreaction und wird vom Verf. als Harnsäure angesprochen, die danach in grossem Ueberschuss vorhanden war, ohne dass die mikroskopische Prüfung des natürlichen Sediments ein Kryställchen davon erkennen liess. Eine quantitative Bestimmung der Harnsäure war wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht möglich. (Ann. de Chim. anal. 1896. 1, 49.)

Am merkwürdigsten ist dabei, dass Verf. die angebliche Harnsäure lediglich durch die Murexidreaction identificirt hat; wenigstens fehlt jede Angabe über eine mikroskopische Prüfung des Niederschlages. *sp*

#### Stypticin, ein neues Mittel im gynäkologischen Arzneischatz.

Von H. Gaertig.

Verf. hatte im Laufe der letzten zwei Jahre Gelegenheit, ein von Dr. Martin Freund in Frankfurt a. M. neu aufgefundenes, Stypticin genanntes Mittel gegen Uterusblutungen in einer langen Reihe von Fällen auf seinen Heilwerth zu prüfen. Das Stypticin steht in seiner chemischen Zusammensetzung dem Hydrastinin sehr nahe. Es ist das salzsaure Salz des Cotarnins,  $C_{12}H_{15}NO_4$ , einer Base, die von Wöhler durch Oxydation von Narkotin mit Braunstein und Schwefelsäure dargestellt wurde.



Das Stypticin ist ein gelbes, ausserordentlich bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. — Verf. glaubt auf Grund seiner Beobachtungen, das Stypticin als ein gutes Heilmittel bei verschiedenen Affectionen des Uterus empfehlen zu können. Es steht dem Hydrastinin in seiner Wirkung kaum nach und ist vor Allem bedeutend billiger. (Therapeut. Monatsh. 1896. 10, 70.) *7*

#### Zur Schilddrüsenthherapie.

Von H. Stabel.

Die Erfahrungen, welche Verf. bei Behandlung mit frischen Schilddrüsen machte, führten ihn dazu, die von einigen Autoren beobachteten bedrohlichen Erscheinungen als leichte Ptomainvergiftungen, eine Wirkung der zersetzten Eiweisskörper in nicht ganz frischem Drüsenmaterial anzusehen. Die Behandlung von Strumen ergab in allen Fällen Besserung, aber nur sehr vereinzelt Heilung. Während derselben tritt fast beständig eine mässige Steigerung der Pulsfrequenz ein, doch werden niemals bedrohliche Erscheinungen beobachtet, ebensowenig das Auftreten von Zucker im Harn. Mit den im Handel befindlichen Tabletten konnten gleich günstige Resultate nicht erzielt werden, andererseits üben dieselben einen weit ungünstigeren Einfluss auf die Herzthätigkeit aus. Bei Basedow'scher Krankheit wurden nicht die geringsten Heilerfolge erzielt, dagegen traten hier viel leichter bedrohliche Symptome in Folge der Schilddrüsenbehandlung auf. (Bart. klin. Wochenschr. 1896. 33, 93.) *sp*



**Heilung einer Tetanie nach Behandlung mit Schilddrüsenextract.**

Von Max Levy-Dorn.

Verf. berichtet über den andauernden guten Erfolg, den er bei einer an Tetanie leidenden Patientin mit Thyreoidin erzielt hat. Verf. ist jedoch weit davon entfernt, mit Bestimmtheit schliessen zu wollen, dass das Thyreoidin ein Heilmittel der Tetanie sei. Doch fordern die bis jetzt erzielten überraschenden Erfolge dringend dazu auf, Thyreoidin weiterhin bei Tetanie anzuwenden. (Therapeut. Monatsh. 1896. 10, 63.)  $\gamma$

**Die Impfungen gegen****die Tollwuth im Institut Pasteur während des Jahres 1895.**

Von Henri Pottevin.

Während des Jahres 1895 unterzogen sich 1523 Personen im Institut Pasteur der Schutzimpfung. Von diesen starben 5 an Rabies; bei 3 derselben zeigten sich die ersten Symptome bereits in weniger als 14 Tagen nach der letzten Impfung. Diese 3 müssen also von der Zahl der behandelten und mit Tod abgegangenen Personen abgezogen werden. Eine Person wurde im Verlaufe der Impfungen von Rabies ergriffen; diese ist unter der Zahl der behandelten Personen nicht mit gerechnet. Die Sterblichkeit betrug demnach nur 0,13 Proc. (gegen 0,5 Proc. im Vorjahre.) (Ann. de l'Institut Pasteur 1896. 10, 94.)  $\gamma$

Ueber die Erblichkeit der erworbenen Immunität. Von L. Vaillard. (Ann. de l'Institut Pasteur 1896. 10, 65.)

Ueber das Vorkommen eines stärkeren Wuthgiftes in der Natur. Von Alphonse Calabrese. (Ann. de l'Institut Pasteur 1896. 10, 97.)

Untersuchungen über die Phagocytose. Von Jules Bordet. (Ann. de l'Institut Pasteur 1896. 10, 104.)

Ueber die Zersetzung des Amygdalins im Organismus. Von E. Gérard. (Journ. Pharm. Chim. 1896, 6. Ser. 16, 233.)

**8. Pharmacie. Pharmakognosie.****Liquor Aluminiumi acetici.**

Von E. Mylius.

M. macht darauf aufmerksam, dass einem nach D. A.-B. III bereiteten Liquor nicht das vorgeschriebene spec. Gew. 1,044—1,046 zukommt, sondern 1,063. Verdünnt man letzteren auf obiges spec. Gew., so hat er nicht mehr den vorschriftsmässigen Gehalt an basischem Aluminiumacetat. Die Angabe über das spec. Gew. ist deshalb richtig zu stellen. (Pharm. Ztg. 1896. 51, 115.)  $s$

**Das Gähren der Syrupe.**

Von K. Wolf.

Diese besonders in den Sommermonaten lästige Eigenschaft der Syrupe, zu gähren, wird verhindert, wenn man den noch kochend heissen Syrup in kleine Flaschen abfüllt, die zuvor in Wasser behufs Sterilisierung bis zum Sieden des Wassers erhitzt wurden. Die Flaschen werden nach der Füllung mit aus siedendem Wasser genommenen Korken verschlossen und im Kühlen aufbewahrt. Die auf diese Weise pharmakopögemäss dargestellten Syrupe sind unbegrenzt haltbar. (Pharm. Post 1896. 29, 68.)  $s$

**Bestimmung des Kreosots in den Gelatine kapseln.**

Von M. Sapin.

Der Verfasser macerirt 50 Stück der Kapseln, welche das Kreosot stets mit etwas Oel gemischt enthalten, während einiger Stunden in der Kälte mit so viel Wasser, dass die Kapseln eben bedeckt sind, erwärmt dann, um die Gelatinehüllen zu lösen, und lässt nun erkalten. Die Masse erstarrt zum grössten Theile und auf derselben schwimmt das Kreosot mit dem beigefügten Oele. Diese flüssige Schicht wird mit 25 ccm Aether geschüttelt und die Lösung in ein tarirtes Kölbchen gegeben, worauf man den Aether abdestillirt. In der zurückgebliebenen Kreosotölmischung löst man das Kreosot durch 2maliges Behandeln mit je 10 ccm 94-proc. Alkohol, giesst ab, dampft sowohl die alkoholische Kreosotlösung, wie auch den mit etwas Alkohol gemengten Oelrückstand (jedes für sich) ein und wägt. Die Resultate sind hinreichend genau, wenn auch etwas mehr Kreosot gefunden wird als wirklich vorhanden war, da stets eine geringe Menge fettes Oel in der alkoholischen Kreosotlösung eingeschlossen bleibt. (Répert. Pharm. 1896. 52, 3.)  $\gamma$

**Ueber Irrthümer, welche beim Nachweis von Alkaloiden mittelst Kaliumquecksilberjodid entstehen können.**

Von H. Barnouvin.

Schüttelt man „Pepsinum cum amylo“ mit etwas Wasser, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein Niederschlag. Auch im Pepsinwein und im Vinum Gentianae wird durch das Reagens ein Niederschlag erzeugt. Dieses Verhalten ist insofern von Wichtigkeit, als es zu einer Ursache von Irrthümern bei der Beurtheilung von Medicinalweinen werden kann, bei denen der rasche Nachweis auf Alkaloide ebenfalls mit Kaliumquecksilberjodid vorgenommen wird. (Répert. Pharm. 1896. 52, 54.)  $\gamma$

**Identitätsprüfung der Extracte.**

Von G. Hell.

Zu der wichtigen Frage der Identitätsprüfung zumal der narkotischen Extracte, liefert Verf. werthvolle Beiträge.

1. Extr. Aconiti. Am besten physiologisch. Man bringt auf einen kleinen Porzellandeckel mit dem Glasstabe ein stecknadelknopfgrosses Extracttheilchen und bringt es mit der Zungenspitze einige Zeit in Berührung. Der anfangs brennend scharfe Geschmack hinterlässt ein lang anhaltendes, sehr charakteristisches Gefühl localer Anaesthesie der Zungenspitze.

2. Extr. Belladonnae und Extr. Hyoscyami. a) Unterscheidung der beiden Extracte: Man löst 3 g Extract in einem Becherglase in 50 ccm heissen Wassers, versetzt mit einer starken Messerspitze voll Talkpulver und filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter. Die klare braune Lösung schüttelt man dreimal mit je 10 ccm Chloroform oder Aether aus und verdunstet die Ausschüttelungen in einem Becherglase auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit 20 ccm warmen Wassers aufgenommen und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Von beiden Extracten erhält man grüne oder grünliche Lösungen, doch zeigt die von Extr. Belladonnae eine intensiv grüne Fluorescenz, welche bei Extr. Hyoscyami nicht auftritt. b) Der Nachweis des wirksamen Principis ist für beide Extracte derselbe. Man verwendet dazu die obige, mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelte wässrige Extractlösung, die man mit Ammoniak alkalisch macht und mit Aether oder Chloroform ausschüttelt. Die Aether-(Chloroform-)Lösung filtrirt man durch ein in den Trichter gedrücktes Wattebüschchen in ein geradwandiges Krystallisirschälchen, verdunstet bei einer 35° nicht übersteigenden Wärme und trocknet im Exsiccator. Vom Trockenrückstand bringt man einige Theilchen in ein Porzellanschälchen, verreibt mit etwa gleichviel Kalium- oder Natriumnitrit und dann mit wenig concentrirter Schwefelsäure. Die Masse färbt sich dabei gelb und giebt auf Zusatz von überschüssiger wässriger Kalilauge eine violette Lösung.

3. Extr. Cannabis. Man knetet etwa 5 g wiederholt mit Aether aus, lässt die vereinigten Auszüge einige Minuten mit vorher mit Aether gewaschener Blutkohle stehen und filtrirt sodann. Das Filtrat giebt beim Verdunsten einen braugelben harzähnlichen Rückstand von weicher Consistenz, welcher in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist und sich beim Erwärmen mit Kalilauge nicht verseift.

4. Extr. Conii. Man behandelt etwa 10 g wie oben bei Extr. Bellad. mit heissem Wasser, reinigt den filtrirten Auszug durch Ausschütteln mit Aether, macht mit Natronlauge alkalisch, schüttelt wieder mit Aether aus und filtrirt die ätherische Lösung in ein Krystallisationschälchen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein sehr geringer flüssiger Rückstand von dem bekannten Geruch des Coniins. Löst man den Rückstand in 4—5 Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure und lässt ein Tröpfchen auf dem Objectträger freiwillig verdunsten, so hinterbleiben doppelbrechende mikroskopische nadel- oder säulenförmige Krystalle.

5. Extr. Opii. Man löst etwa 0,1 g in einem Reagircylinder in einigen ccm Wasser, säuert mit 5 Tropfen verdünnter Salzsäure an und giebt 1 Tropfen der 10-proc. Eisenchloridlösung hinzu. Es resultirt eine intensiv blutrothe Färbung, die beim Schütteln mit Aether nicht in diesen übergehen darf. Zusatz einiger Tropfen Ferricyankaliumlösung zur rothen Flüssigkeit bewirkt eine intensive Blaufärbung.

6. Extr. Strychni. Man löst einige Centigramme in einem Porzellanschälchen mit 70-proc. Weingeist, fügt 1—2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und verdunstet im Dampfbade, wobei von den Rändern aus Violett färbung eintritt, die mehr oder weniger ins Röthliche spielt. (Pharm. Post 1896. 29, 66.)  $s$

**Thyrojodin.**

Von F. Goldmann.

Thyrojodin wurde die aus der Schilddrüse des Hammels isolirte jodhaltige Substanz genannt. Das Thyrojodin, wie es von den Farnefabriken vorm. Bayer & Co. in den Handel gebracht wird, ist eine Verreibung mit Milchzucker, von der ein Theil einem gleichen Quantum frischer Schilddrüse entspricht. Die in einem Gramm der Verreibung enthaltene Jodmenge beträgt 0,0003 g. (Pharm. Ztg. 1896. 41, 90.)  $s$

Beitrag zur Kenntniss einiger nordamerikanischer Coniferen. Von E. S. Bastin u. H. Trimble. (Amer. Journ. Pharm. 1896. 68, 21—65.)

Vergleichende Studie über die neueren Methoden zur Untersuchung der Cinchonarinden. Von Lyman Kebler. (Amer. Journ. Pharm. 1896. 68, 79.)

Der Einfluss gewisser Medicamente auf den Charakter des Harnes. Von Fr. W. Haussmann. (Amer. Journ. Pharm. 1896. 68, 84.)

Kola und Kolanin. Von Fred. B. Kebler. (Amer. Journ. Pharm. 1896. 68, 96.)

Scrophularia nodosa L., ihre Sphaerokristalle und einige verwandte Gebilde. Von A. E. Vogl. (Pharm. Journ. and Trans. 1896. 54, 101.)

Süsses Mandelöl. Von Henry Nélis. (Ann. Pharm. 1896. 2, 1.)  
Ueber Stärke. Von T. F. Hanausek. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1896. 34, 179.)