Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 15. Mai 1897. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 39.) No. 15. Jahrgang XXI.

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).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Versuche über Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge.

Von H. Rubens und E. F. Nichols.

Es wird in der vorliegenden Arbeit über Untersuchungen über ziemlich homogene Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge berichtet, welche ohne Anwendung eines Spectralapparates erzeugt werden. Auf eine Spectralanordnung musste verzichtet werden in Folge der Undurchlässigkeit des Prismenmaterials für diesen äussersten Theil des Ultrarothen. Die hier angewendete Methode beruht darauf, dass die von einer Wärmequelle ausgehenden und an einer Körperoberfläche reflectirten Strahlen eine andere spectrale Zusammensetzung aufweisen als die auffallenden. Reflectirt werden hauptsächlich diejenigen Strahlen, welche einem Spectralgebiete angehören, das sehr starke Absorption, also metallische Reflexion zeigt. Nach mehrmaliger Reflexion eines Strahlenbündels einer Wärmequelle werden also nur noch diejenigen Strahlen in merklichem Betrage vorhanden sein, welche solchen Absorptionsgebieten entsprechen. Von solchen Wellen konnte die Wellenlänge mit einem Beugungsgitter bestimmt werden. Beobachtet wurde entweder mit dem Bolometer, welches auf der Aenderung eines elektrischen Widerstandes durch Erwärmung beruht, oder mit dem Radiometer, bei welchem ein geschwärzter Glimmerflügel durch die Wärmestrahlen abgelenkt wird. Untersucht wurden 11 Substanzen und zwar: Quarz, Glimmer, Flussspath, Steinsalz, Sylvin, Crownglas, Flintglas, Schwefel, Alaun, Schellack und Kalkspath. Es ergab sich z. B. beim Quarz, dass derselbe im ultrarothen Theile drei engbegrenzte Gebiete metallischer Reflexionen aufweist. Auf jede einzelne der untersuchten Substanzen kann hier nicht eingegangen werden. Von Interesse waren nun auch die weiteren Eigenschaften dieser langwelligen Wärmestrahlen. Versuche über Absorption bezw. Durchlässigkeit von Strahlen, welche an Flussspathflächen durch Reflexion erhalten waren, zeigten, dass ausser Steinsalz, Sylvin und Chlorsilber keine Substanz eine merkliche Durchlässigkeit hat. Die an Steinsalz mehrmals reflectirten Strahlen gingen einzig noch durch ganz dünne Schichten von Paraffin durch. Die Untersuchungen über Reflexion zeigten, dass für Wellen von 23,7 μ alle Metalle den theoretischen Grenzwerth des Reflexionsvermögens erreicht haben. Wir übergehen hier die Versuche über Brechung und erwähnen nur noch Einiges von den Experimenten elektrischer Resonanz. Frisch versilberte Glasplatten wurden mit der Theilmaschine mit Hülfe eines Stichels in Gitter verwandelt; dieselben wurden dann wieder mit der Theilmaschine durch senkrechte Striche in Resonatoren von verschiedener, aber für jedes Gitter möglichst gleicher Länge zerschnitten. Sämmtliche Resonatoren besitzen ein stärkeres Reflexionsvermögen, wenn die Richtung des elektrischen Vectors mit ihrer Längsrichtung übereinstimmt, als im umgekehrten Falle. Auch die weiteren Resultate stimmen mit der elektromagnetischen Theorie des Lichtes überein. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1897.* 60, 418.) *n*

Elektrische Anomalie und chemische Constitution.

Von P. Drude.

Es ist schon früher[1]) vom Verf. mitgetheilt worden, dass gewisse Flüssigkeiten für schnelle elektrische Schwingungen anormale Absorption besitzen, d. h. eine viel grössere Absorption, als sie nach den elektrischen Leitfähigkeiten der Flüssigkeiten für constante Ströme sein dürfte. Da nun solche elektrische Anomalien in ganz verschiedenen Schwingungsperioden eintreten können, so benutzt der Verf. im Folgenden nur elektrische Wellen von 75 cm in Luft, wodurch er einen Vergleich bei den verschiedenen Flüssigkeiten hat. Aus den Resultaten geht hervor, dass die elektrische Anomalie offenbar in Zusammenhang steht mit der chemischen Constitution. Vor Allem scheint die Hydroxylgruppe eine solche zu bedingen. Elektrisch normal waren z. B. die Aether, Ketone und Aldehyde, anormal hingegen die Fettsäuren und Phenole. Wird z. B. in Aethylalkohol die Hydroxylgruppe ersetzt durch Jod oder Brom, so sind die Substanzen völlig absorptionsfrei. Dem Acetessigester wird aus chemischen und physikalischen Gründen (Molecularrefraction) keine OH-Gruppe beigelegt, während der Oxalessigester eine solche enthalten soll. Die Untersuchung über Absorption elektrischer Wellen bestätigt die Anschauungen. Von Bedeutung ist, dass die Methode zur Erkennung einer OH-Gruppe auch auf feste Körper anwendbar ist. Ausser der Hydroxylgruppe scheinen CN- und NH_2-Gruppen ebenfalls eine schwache elektrische Anomalie zu bedingen. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1897.* 60, 500.) *n*

[1]) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wissensch.; mathemat.-phys. Kl. *1895*, 342 u. 348.

Ueber die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen einiger Salze. Von E. Goldstein. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1897.* 69, 491.)

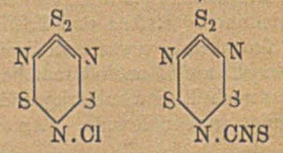
Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren. Von F. Stohmann und E. Haussmann. (Journ. prakt. Chem. *1897.* 55, 263.)

2. Anorganische Chemie.

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

Von W. Muthmann und E. Seitter.

Suspendirt man Schwefelstickstoff in Chloroform und leitet trockenes Chlor ein, so entsteht ein schön krystallisirender, gelber Körper NSCl; nach der Moleculargewichtsbestimmung von Andreocci[2]) ist die richtige Formel für denselben $N_4S_4Cl_4$. Die Verf. nennen den Körper Schwefelstickstofftetrachlorid; er entspricht der schon früher[3]) von Clever und Muthmann beschriebenen Bromverbindung $N_4S_4Br_4$. Er ist äusserst zersetzlich und geht namentlich an feuchter Luft sehr schnell in eine schmierige schwarze Masse über. Beim Erwärmen von N_4S_4 mit Schwefelchlorür, das man vortheilhaft mit Chloroform verdünnt, entsteht ein schönes, goldgelbes, krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskope als fast einheitlich erwies; es besteht aus gerade auslöschenden, rechtwinkeligen Täfelchen, die an den kürzeren Seiten in Folge von Zwillingsbildung fast immer eingekerbt sind. Die Verf. fanden die schon von Demarçay angegebene Formel N_3S_4Cl bestätigt, doch konnten sie den Körper nach der angegebenen Methode nie ganz rein erhalten. Dagegen erhielten sie das Thiotrithiazylchlorid ganz rein durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff, eine sehr merkwürdige Reaction, deren Mechanismus dem Verf. noch nicht klar ist. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid wird, was sehr bemerkenswerth ist, Schwefelstickstoff zurückgebildet. Thiotrithiazylnitrat $N_3S_4NO_3$ wird erhalten, indem man das vorstehend genannte Chlorid in ganz conc. Salpetersäure auflöst und die gelbe Flüssigkeit im Vacuum eindunstet. Der Körper krystallisirt in prächtigen, schwefelgelben, durchsichtigen, bis 1 cm langen Prismen. Die Krystalle sind ziemlich luftbeständig, aber in ganz ausserordentlichem Grade explosiv. In gleicher Weise wie das Chlorid wird auch das Bromid, Thiotrithiazylbromid, N_3S_4Br dargestellt, ein prachtvoll goldgelbes, an der Luft recht beständiges Krystallpulver. Thiotrithiazyljodid, N_3S_4J wird in folgender Weise erhalten: Thiotrithiazylchlorid wird in Eiswasser aufgelöst und zu dieser Lösung schnell eine eiskalte Jodkaliumlösung im Ueberschusse zugegeben. Der Körper bildet ein aus feinen Krystallnädelchen von dunkel rubinrother Farbe bestehendes Pulver. Löst man das Chlorid oder Nitrat in Eiswasser und setzt eine Rhodankaliumlösung zu, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schön krystallisirtes Product, das Thiotrithiazylrhodanid N_3S_4CNS, ziemlich grosse, hell bronzefarbene, lebhaft glänzende, luftbeständige Krystallblätter. — Aus den Untersuchungen der Verf. geht zweifellos hervor, dass Schwefel und Stickstoff ein eigenartiges Radical von der Formel N_3S_4 bilden, das genau wie das Ammonium Salze zu bilden vermag. Die Verf. vermuthen, dass diesen Salzen folgende Formeln zukommen:



etc.

(D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 627.) *β*

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 97.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 61.

Ueber die Reinigung des Rohtellurs.

Von E. Přiwoznik.

Das Rohtellur enthält als fremde Beimengungen Blei, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Eisen, Mangan, Selen, Schwefel, zuweilen auch Thonerde, Kalk, Magnesia. In pulverförmigem Zustande enthält dasselbe meist tellurige Säure als Hydrat oder an Metalle gebunden. Auch Thallium

kommt im Tellur vor. Anfänglich erhielt man in Zalathna nach der Zinkfällmethode Tellur mit 60—80 Proc. Beimengungen, später solches mit 14—40 Proc.; in Schemnitz wird jetzt 94—97-proc. Tellur hergestellt und verkauft. Die Färbung des reinen geschmolzenen und auch im Wasserstoffstrome sublimirten Tellurs ist nicht, wie in den meisten Lehrbüchern steht, „silberweiss", sondern stahlgrau, dabei vollkommen metallglänzend. Farbe und Sprödigkeit kommt dem Antimon ziemlich nahe. Die Reinigung erfolgt durch Auflösen und Wiederausfällen, wobei Tellur ausgeschieden wird, aus Lösungen von Telluroxysulfid in conc. Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser, aus den Alkalitelluritlösungen durch Stärke-, Trauben- und Invertzucker, aus Tellurkaliumlösungen durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, und aus den Lösungen der tellurigen Säure in Salzsäure durch schweflige Säure. Die vorletzte und letzte Methode sind namentlich im Gebrauch. In Schemnitz verwendet man wasserfreies, flüssiges Schwefeldioxyd. Bei Verwendung gasförmiger schwefliger Säure fällt, wenn die Lösung der tellurigen Säure in Salzsäure viel Hydrochlor enthält, nur ein Theil des Tellurs aus, woran auch Erwärmen und Kochen nichts ändert; beim Verdünnen mit Wasser beginnt jedoch sofort die Fällung, was bei Reinigung des Tellurs zu beachten ist. Staudenmaier schlägt zur Reinigung vor, zunächst tellurige Säure mit Chromsäure zu Tellursäure zu oxydiren, diese umzukrystallisiren, wieder in Dioxyd zu verwandeln und dieses im Wasserstoffstrome zu reduciren. Das Tellur kann schliesslich noch durch Destillation im Wasserstoffstrome oder ohne Wasserstoff von den letzten Antheilen fremder Beimengungen befreit werden. In Schemnitz wird die Raffination durch Destillation aus lutirten Thontiegeln mit Hülfe von Zuschlägen in einem Probirofen vorgenommen. Die Destillation im Wasserstoffstrome bietet den Vortheil, dass Schwefel und Selen entweichen, und die Metallverbindungen der tellurigen Säure, die durch schweflige Säure ebenfalls ausgefällt werden, vollständig reducirt werden. Von diesen kann das regulinische Tellur bei 400° durch Saigerung getrennt werden. Das Saigern gelingt nur mit reinerem Material; dabei erhält man spiegelblanke Reguli, deren ebene Flächen die schönsten dendritischen Zeichnungen aufweisen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1897.* 45, 221.) *nn*

Ueber Hydrokobaltokobalticyansäure und ihre Salze.

Von C. Loring Jackson und A. M. Comey.

Die Verf. unternahmen die vorliegende Arbeit, um aus Kaliumkobalticyanid Verbindungen darzustellen, die den Nitroprussiden analog wären. Sie kochten 75—100 ccm einer concentrirten Lösung von Kaliumkobalticyanid mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher starker Salpetersäure in einem offenen Kolben. In den ersten drei Minuten erlitt das Gemisch keine sichtbare Veränderung, aber in weniger als 5 Minuten wurde die Flüssigkeit roth, und diese Farbe nimmt an Intensität zu, je länger das Sieden dauert. Nach ca. 2-stündigem Kochen verwandelte sich die dunkelrothe Lösung plötzlich in eine halbfeste gelatinöse Masse. Diese wurde gereinigt durch Erhitzen mit etwas mehr Salpetersäure auf dem Wasserbade und gründliches Auswaschen mit reichlich Wasser. Sobald alle Verunreinigungen entfernt waren, fing die Substanz an, langsam in Lösung zu gehen. Die unlösliche Gallerte wurde im Vacuum zur Analyse getrocknet, wobei sie von der rothen in eine graugrüne Färbung überging; aber dieses getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, es absorbirt sehr rasch Wasser aus der Luft und nimmt seine rothe Farbe wieder an. Es ist in der That so empfindlich gegen Feuchtigkeit, dass es als sehr feines Reagens auf das Vorhandensein von Wasserdampf verwendet werden kann. Die Analysen ergaben als Zusammensetzung des Salzes $KH_2Co_3(CN)_{11}.H_2O$. Die Verf. nennen vorläufig die Säure $H_3Co_3(CN)_{11}$, von welcher dieses Salz abgeleitet ist, Hydrokobaltokobalticyansäure. Verf. beschreiben dann folgende Salze der Säure:

das erwähnte Monokaliumkobaltokobalticyanid $KH_2Co_3(CN)_{11}H_2O$,
das Dikaliumkobaltokobalticyanid $K_2HCo_3(CN)_{11}.2\,H_2O$,
das Baryumkobaltokobalticyanid $BaHCo_3(CN)_{11}.1\frac{1}{2}H_2O$,
das Silberkobaltokobalticyanid $Ag_3Co_3(CN)_{11}.H_2O$,
das Kupferkobaltokobalticyanid $Cu_3[Co_3(CN)_{11}]_2.4\,H_2O$ und
das Zinkkobaltokobalticyanid $ZnHCo_3(CN)_{11}.3\,H_2O$.

Die freie Hydrokobaltokobalticyansäure wurde erhalten, indem man, genau wie im Anfange das Kaliumkobalticyanid, die Hydrokobalticyansäure mit Salpetersäure behandelt. Sie ähnelt jenem Salze sehr in der rothen Farbe, gelatinösen Consistenz und Löslichkeit, ist aber weniger beständig, da sie beim Trocknen Cyanwasserstoffsäure abgiebt. Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Monokaliumkobaltokobalticyanid entstand neben Kobalthydrat noch Kaliumkobalticyanid und ein gelbes Oel, welches noch nicht gereinigt werden konnte. (Amer. Chem. Journ. *1897.* 19, 270.) *γ*

Ueber die Analogien in der Zusammensetzung der Salze von Calcium, Strontium und Baryum. Von J. H. Kastle. (Amer. Chem. Journ. *1897.* 19, 281.)

Verbindungen von Metallhydroxyden mit Jod. Von Theod. Rettie. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* 19, 333.)

Ueber Sulfurylchlorid. Von Br. Pawlewski. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 765.)

3. Organische Chemie.

Zinkstaub als oxydirendes Agens in Gegenwart von Eisessig.

Von Ossian Aschan.

Bezugnehmend auf eine Notiz von J. Sudborough[4]), wonach derselbe Benzil bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Benzoïn erhielt, bemerkt Verf., dass er vor einiger Zeit eine Beobachtung gemacht habe, welche noch deutlicher zeigt, dass Zinkstaub in Gegenwart von Eisessig als oxydirendes Agens auftritt, wenn er mit einer leicht oxydablen Verbindung in Berührung kommt. Um zu einem α-hydroxylirten Derivat des Camphors zu gelangen, wurde das Camphororthochinon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}$ u. A. auch der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgesetzt. Die Reaction trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; das erhaltene, mit Wasser ausgefällte Product zeigte alle Eigenschaften des Camphorsäureanhydrids, das nach folgender Reaction entstanden war: $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix} + O = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O$. Das Camphorchinon nimmt also Sauerstoff auf und geht in Camphorsäureanhydrid über. Der Sauerstoff kann wohl keiner anderen Substanz entstammen als dem Zinkstaub, der bekanntlich sauerstoffhaltig ist. In gewöhnlichen Fällen geht dieser Sauerstoff in Gegenwart von Eisessig oder anderen Säuren in Wasser über; nur wenn leicht oxydable Körper zugegen sind, scheint er, trotz der vorhandenen Möglichkeit zur reichlichen Wasserbildung, zu Oxydationszwecken verbraucht zu werden. — In dem Camphorchinon hat man es, wie Verf. öfters gefunden hat, mit einem eminent leicht zu oxydirenden Körper zu thun. Bei seiner Bildung aus Camphocarbonsäure[5]) z. B. geht es, wenn es nach dem Entfärben des angewendeten Kaliumpermanganates in der alkalischen Lösung mit dem Manganschlamm stehen bleibt, unter Gasentwickelung (Sauerstoff?) in Camphorsäureanhydrid bezw. Camphorsäure über. Es wäre interessant, zu wissen, ob auch andere cyklische α-Diketone ebenso leicht unter Oxydation spaltbar sind. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 657.) *β*

Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide.

Von Wilhelm Kerp.

Gelegentlich einer Trennung von Kobalt und Nickel vermittelst Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung beobachtete Verf. zufällig eine Umwandlung von Kaliumnitrit in Cyankalium. Directe diesbezügliche Versuche (Zusammenschmelzen eines molecularen Gemisches von Natriumacetat und Natriumnitrit) bestätigten das gefundene Resultat. Beim Verschmelzen von Natriumacetat mit Kaliumnitrit entsteht auch Cyankalium. Die Reaction lässt sich durch folgende einfache Gleichung ausdrücken: $CH_3.COONa + NaNO_2 = NaHCO_3 + NaCN + H_2O$. Die Ausbeute an Cyannatrium ist von der Art des Erhitzens abhängig, in keinem Falle beträgt sie mehr als 25 Proc. der nach dieser Gleichung berechneten Menge; bei der Reaction entweichen ganz beträchliche Mengen freier Blausäure. Diese Bildung von Cyannatrium aus Natriumacetat und Natriumnitrit lässt sich durch einige einfache Gleichungen interpretiren. Verf. nimmt an, dass in der ersten Phase der Reaction neben Aetznatron nitrosoessigsaures Natrium entsteht:

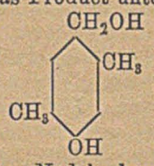
$$CH_3.COONa + NaONO = NaOH + NO.CH_2.COONa.$$

Dieses Salz zerfällt dann glatt in freie Blausäure und in Natriumbicarbonat: $NO.CH_2.COONa = HCN + HOCO_2Na$. Die Blausäure vereinigt sich nun zum Theil mit dem Natriumhydroxyd zu Cyannatrium; der grössere Theil derselben entweicht mit dem gebildeten Wasser in die Luft, während der Rest des Aetznatrons mit dem Bicarbonat Soda bildet. Das schliessliche feste Reactionsproduct besteht sonach aus Natriumcarbonat und Cyannatrium. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 610.) *β*

Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole.

Von K. Auwers.

Lässt man Brom vorsichtig auf Phenolalkohole einwirken, so entstehen nach den bisherigen Beobachtungen des Verf. nicht einfache Bromsubstitutionsproducte, sondern alkaliunlösliche Verbindungen, welche das gleiche chemische Verhalten zeigen wie die Derivate, welche durch energische Bromirung aus Pseudocumenol, *as-m*-Xylenol und anderen Phenolen gebildet werden. Am genauesten hat Verf. vorläufig, gemeinsam mit H. Ercklentz, das Product untersucht, welches aus Brom und *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol



entsteht. Es ist eine aus Eisessig in langen, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz von der Formel $C_9H_{10}Br_2O$; die Nadeln werden an der Luft, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, rasch porzellanartig. In diesem Zustande schmilzt der Körper bei 81°. Die Entstehung des Körpers aus dem *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol entspricht der Gleichung: $C_9H_{12}O_2 + Br_2 = C_9H_{10}Br_2 + H_2O$. Vermuthlich wirkt das Brom zunächst substituirend, der nascirende

[4]) Chem.-Ztg. *1897.* 21, 140. [5]) D. chem. Ges. Ber. *1894.* 27, 1446.

Bromwasserstoff spaltet dann aus dem Oxyalkohol 1 Mol. H_2O ab und lagert sich schliesslich in irgend einer Weise an das chinonartige Zwischenproduct an:

$$\left(C_8H_8<^{CH_2OH}_{OH}\right) + Br_2 = C_8H_7Br<^{CH_2OH}_{OH} + HBr$$

$$C_8H_7Br<^{CH_2OH}_{OH} - H_2O = C_8H_7Br\ll^{CH_2}_{O}$$

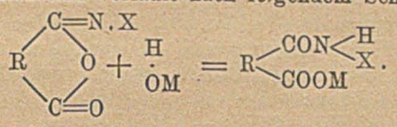
$$C_8H_7Br\ll^{CH_2}_{O} + HBr = C_9H_{10}Br_2O.$$

Aus den Ergebnissen der Versuche, die mit anderen Oxyalkoholen angestellt worden sind, hebt Verf. hervor, dass auch Ortho-Oxyalkohole mit Brom in ähnlicher Weise reagiren. So entsteht aus Saligenin und Brom nach der Gleichung: $C_7H_8O_2 + Br_2 = C_7H_6Br_2O + H_2O$ eine bei 98° schmelzende, alkaliunlösliche Bromverbindung, die dem aus *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol gewonnenen Producte analog zu sein scheint. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 753.) *β*

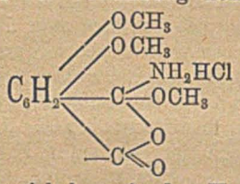
Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf Isoimide.

Von van der Meulen.

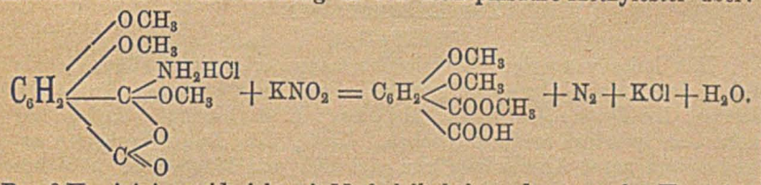
Alkohole führen Isoimide, sowie deren salzsaure Salze in Amidoäther über. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:



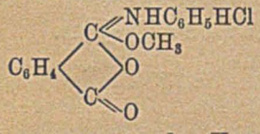
Dargestellt wurden die Amidoäther der Camphorsäure, Hemipinsäure und Bernsteinsäure, und hierzu können die durch Wechselwirkung von Säureamiden und Acetylchlorid entstehenden Rohproducte verwendet werden. In einigen Fällen bilden sich Aether von anormaler Constitution, sog. „Isoäther". So wurde bei der Darstellung des α-Hemipinaminsäure-Methylesters das salzsaure Salz eines Körpers erhalten, der in Wasser, Alkalihydroxyden, sowie Alkalicarbonaten leicht löslich ist. Wegen des basischen Charakters der Verbindung kommt derselben wahrscheinlich die Structurformel



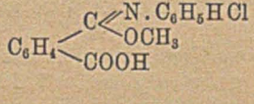
zu. Kaliumnitrit führt den Isoäther unter N-Entwickelung in den Hemipinsäure-Methylester über:



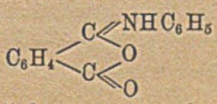
Das β-Hemipinisoamid giebt mit Methylalkohol nur den normalen Hemipinaminsäuremethylester $C_6H_2<^{OCH_3}_{OCH_3}<^{COOCH_3}_{CONH_2}$. Wird salzsaures Phtalphenylisoimid mit Methylalkohol behandelt, so entsteht neben dem normalen Amidoäther das salzsaure Salz eines Isoäthers. Der normale Phenylphtalaminsäuremethylesters $C_6H_4<^{CONHC_6H_5}_{COOCH_3}$ ist ein gut krystallisirter Körper, welcher bei 111—113° schmilzt; dem salzsauren Isoäther kommt entweder die Formel



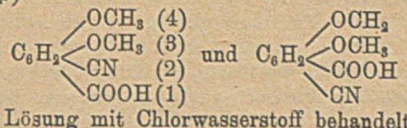
oder



zu. Wasser zersetzt den Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure und den Isoäther. Dieser ist in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Durch Einwirkung von Silbernitrat auf die neutrale ammoniakalische Lösung des Isoäthers erhält man das Silbersalz von der Formel $C_6H_4<^{C\ll^{N.C_6H_5}_{OCH_3}}_{COOAg}$. Lässt man kochendes Wasser auf den Isoäther einwirken, so scheidet sich Diphenylphtalamid $C_6H_4<^{CONHC_6H_5}_{CONHC_6H_5}$ ab, ein Körper, welcher durch Wechselwirkung von Anilin und salzsaurem Phenylphtalisoimid



entsteht. Bernsteinsäure, sowie Camphorsäure liefern nur normale Amidoäther. — Werden die Cyansubstitutionsproducte der Lauronsäure $C_8H_{14}<^{CN\ (\alpha)}_{COOH\ (\beta)}$, und der 2 Dimethyloxybenzoësäuren



in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, so tritt Esterbildung ein; ausserdem wird die Cyangruppe verseift, wobei ein Säureamid entsteht. Als Zwischenproducte entstehen hierbei wahrscheinlich die schon von Oddo erwähnten Isoimide, z. B. $C_8H_{14}<^{C=NH.HCl}_{C=O}>O$, welche sich durch den Alkohol in Ester der Säureamide umsetzen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas *1896*. 15, 323.) *st*

Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

Von Heinrich Goldschmidt und August Merz.

Die Verf. glauben aus ihren sehr interessanten, durch zahlreiche Tabellen erläuterten Ausführungen als Resultat die folgenden Sätze annehmen zu können: 1. Bei der Kuppelung des salzsauren Salzes eines tertiären Amins mit Diazobenzolsulfosäure reagirt die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base mit der Diazobenzolsulfosäure als solcher. 2. Ueberschuss an Salzsäure verringert die Kuppelungsgeschwindigkeit. 3. Die Concentration des salzsauren Salzes und der Diazobenzolsulfosäure ist ohne Einfluss auf die Umsetzungszeit. 4. Bei der Bildung von Oxyazokörpern aus Phenolen und Diazokörpern in alkalischer Lösung sind die wirksamen Bestandtheile, die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Antheile des Phenols und der Syndiazoverbindung. 5. Ueberschuss an Alkali wirkt verlangsamend. 6. Die zur Umsetzung erforderliche Zeit ist um so grösser, je concentrirter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 670.) *β*

Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

Von C. Liebermann und H. Voswinckel.

Die bisher erhaltenen charakteristischen Spaltungsproducte des Cochenillefarbstoffs sind nur in nitro- oder bromsubstituirter Form bekannt. Um diese Complication zu vermeiden, haben sich die Verf. zu der schon oft vergeblich versuchten Oxydation zurückgewandt und in den Persulfaten genügend milde Oxydationsmittel gefunden. Zu dem in angesäuerter wässeriger Lösung sich befindenden Cochenillefarbstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöstes festes Kali und mit Wasser angeriebenes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit ging die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun über, und es schied sich ein brauner Niederschlag ab. Nun wurde filtrirt, das Filtrat angesäuert und auf $^1/_6$ seines Volumens eingedampft. Diese Lösung wurde mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlies beim Abdestilliren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Reactionsproduct erwies sich als aus mehreren Säuren bestehend, von denen die beiden der Hauptmenge nach vorhandenen in folgender Weise getrennt wurden. Der vom Aetherabdampf bleibende Rückstand wurde in siedendem Wasser gelöst, mit Blutkohle zur Entfärbung gekocht und das Filtrat abgekühlt. Die schwerer lösliche Säure, von dem Verf. als Coccinsäure bezeichnet, krystallisirt hierbei nach kurzer Zeit in Nädelchen oder Flocken aus; ihre Menge beträgt meist nur $^1/_{10}$ der Gesammtmenge. Das Filtrat wird mit Bleiacetat ausgefällt. Die Säure des in dichten weissen Flocken ausfallenden Bleisalzes bildet die überwiegende Hauptmenge des Oxydationsproductes. Der Bleiniederschlag, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt im Filtrate vom Schwefelblei die Säure, welche die Verf. als Cochenillesäure vorläufig bezeichnen. Beide Säuren sind stickstofffrei. Die Cochenillesäure ($C_{10}H_8O_7$?) ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich, in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig und Aceton so leicht, dass sie durch Wasser nicht wieder gefällt wird. Man erhält die Säure in feinen weissen Nädelchen, welche bei 224—225° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Die Coccinsäure ($C_9H_8O_5$?) ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung in nicht zu viel heissem Alkohol fällt sie nach Zusatz von heissem Wasser beim Abkühlen in feinen Nadeln aus, die bei 293° unter Zersetzung schmelzen. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 688.) *β*

Ueber zwei neue, aus einer Jaborandi-Art isolirte Alkaloide.

Von A. Petit und M. Polonowski.

Als die Verf. 1 kg der Blätter von Pilocarpus spicatus, einer 1895 von Holmes beschriebenen Jaborandi-Art, in gewöhnlicher Weise behandelten, erhielten sie 3 g eines Gemisches von Basen, welche sie in die Nitrate verwandelten. Dieses Salz krystallisirte endlich aus Alkohol und zeigte einen Schmelzpunkt von ca. 140° C. Bei näherer Prüfung bemerkten die Verf., dass es nicht homogen war, dass es ein Gemisch von zwei Nitraten war. Als das Gemisch mit Aetznatron behandelt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde, nahm letzteres das eine Alkaloid a auf, während das andere b als Salz in Lösung blieb. Das Alkaloid a, welches sich nicht mit Alkalien vereinigt, und welches die Verf. Pseudojaborin nennen, ist ein farbloser Syrup, von stark alkalischer Reaction

und sehr löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Weder die Base, noch ihre Salze wirken auf das polarisirte Licht ein. Das Nitrat krystallisirt in grossen, dünnen Plättchen, die in Wasser löslich, in absolutem Alkohol schwer löslich sind und bei 158° C. schmelzen. Das Chlorhydrat wird erhalten als kleine, harte, bei 222° C. schmelzende Prismen. Die Base b, welche die Verf. Pseudopilocarpin nennen, zeigt dieselben Eigenschaften wie das Pilocarpin, nur dreht sie das polarisirte Licht nicht. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Nadeln, die in Alkohol etwas weniger löslich sind als das Nitrat des Pseudojaborins, und schmilzt bei 142° C. Das Chlorhydrat bildet kleine, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Prismen; Schmelzp. 198—199° C. Eine vollständige Analyse haben die Verf. aus Mangel an Material noch nicht ausführen können. (Journ. Pharm. Chim. *1897.* 6. sér. **5**, 369.) γ

Ueber die Alkaloide der Lupinensamen.

Von E. Schmidt.

Verf. stellt die Resultate zusammen, welche auf diesem Gebiete in seinem Laboratorium erzielt sind, und im Anschlusse daran die jüngst bei ihm ausgeführten Untersuchungen von L. S. Davis über die Lupanine der weissen und der blauen Lupine. Als Hauptresultat der umfangreichen Arbeiten ist festzustellen, dass die Zahl der bis jetzt bekannten, präexistirend vorkommenden Lupinenbasen sich auf vier beläuft. Es sind dies Rechts-Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$, inactives Lupanin $C_{30}H_{48}N_4O_2$, Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2$ und Lupinidin $C_8H_{15}N$. Von diesen Alkaloiden enthalten die Samen der blauen Lupine nur Rechts-Lupanin, die Samen der weissen Lupine Rechts-Lupanin und inactives Lupanin, die Samen der gelben und der schwarzen Lupine je Lupinin und Lupinidin, endlich die Samen der perennirenden Lupine Rechts-Lupanin neben einem weiteren, noch zu identificirenden Alkaloide. Davis stellte ferner eine ganze Anzahl von Salzen des Lupanins dar. (Arch. Pharm. *1897.* **235**, 192, 199, 218, 229.) s

Ueber die Elementarformeln einiger Eiweisskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine. Von O. Schmiedeberg. (Arch. experiment. Pathol. *1897.* **39**, 1—2.)

Synthese substituirter Bihydrobiketopyrrolcarbonsäureester mittelst Oxalessigester und Aldehydoaminbasen. Von Robert Schiff und C. Bertini. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 601.)

Ueber substituirte Aminsäuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Von Wilhelm Kerp. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 613.)

Beiträge zur Kenntniss der gebromten Basen der Fettreihe. Von A. Partheil und H. Broich. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 618.)

Ueber Pseudophenylessigsäure. Von Eduard Buchner. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 632.)

Umlagerung der Phenylsulfaminsäure. Von Eug. Bamberger und E. Hindermann. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 654.)

Ueber Oxycamphor. Von O. Manasse. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 659.)

Ueber Hydroecgonidin. Von Rich. Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 721.)

Ueber die Constitution einiger Hydrazone. Von Paul C. Freer. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 736.)

Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers. Von C. Haeussermann und Eugen Bauer. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 738.)

Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze. Von H. G. Söderbaum. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 760.)

Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. Von Richard Meyer und Wilhelm Müller. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 768, 770, 775.)

Perjodide des Pyridins. Von P. F. Trowbridge. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* **19**, 322.)

Ueber die Butane und Octane im amerikanischen Petroleum. Von Charles F. Mabery und Edward J. Hudson. (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 243.)

Einwirkung von Mercaptiden auf Chinone. Von H. S. Grindley und J. L. Sammis. (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 290.)

4. Analytische Chemie.

Ueber eine neue Bestimmungsmethode einiger Substanzen durch Hydrazinsulfat.

Von A. Purgotti.

Werden oxydirende Substanzen in Berührung mit Hydrazinsulfat gebracht, so zersetzt sich dasselbe, indem der Wasserstoff der zwei Amidgruppen reducirend wirkt, und der freie Stickstoff sich entwickelt und über Wasser gemessen werden kann. Im Allgemeinen ist die Methode geeignet zur Bestimmung aller oxydirenden Substanzen; die Reduction soll aber, je nach den Fällen, in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung ausgeführt werden. Der Verf. hat die Methode für die Bestimmung des Kupfers, des Kaliumbichromats und des Braunsteins geprüft und eine 3-proc. Hydrazinsulfatlösung in gekochtem Wasser dazu angewendet. Als Apparat dient sehr gut derjenige, welcher von Schulze und Tiemann für die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser angewendet wird; nur hat der Verf. in dem Entwickelungsrohre den Quetschhahn weggelassen und die untere Oeffnung desselben mit einer Kroenig'schen Klappe geschlossen, wodurch der Apparat fast automatisch seinen Dienst leistet. Die zu analysirende gewogene Substanz wird in das Kölbchen eingeführt und in Wasser gelöst, dann wird der Kolben mit dem die zwei gebogenen Röhren tragenden Kautschukpfropfen geschlossen und die Lösung zum Kochen erhitzt, um die Luft aus dem inneren Raum des Kolbens vollständig zu entfernen. Schliesslich wird die Hydrazinsulfatlösung eingeführt, allein oder mit Schwefelsäure angesäuert, je nach Bedarf. Kupferchlorid wird von dem Hydrazinsalz in neutraler Lösung zu Kupferchlorür reducirt. Bei Kupfersulfat vollzieht sich auch die Reduction mit neutraler Hydrazinlösung; das Kupfersalz soll aber durch Zufügen von Natriumchloridlösung in Kupferchlorid verwandelt werden. Die Reaction ist die folgende:

$$4\,SO_4Cu + 10\,NaCl + NH_2-NH_2SO_4H_2 = \\ = 2\,Cu_2Cl_2 + 5\,SO_4Na_2 + 6\,HCl + N_2.$$

1 ccm Stickstoff (bei 0° C. und 760 mm Barometerstand) ist daher gleichwerthig mit 0,011313 g Kupfer. Der Verf. wendet bei der Bestimmung ca. 1 g Kupfersulfat an, einen Ueberschuss gesättigter Natriumchloridlösung und 20 ccm der genannten Hydrazinlösung. Da für das Kaliumbichromat die Hydrazinlösung mit Schwefelsäure angesäuert werden muss, verwendet der Verf. ca. 0,2 g des zu analysirenden Salzes, 15 ccm Hydrazinlösung und 10 ccm einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,Cr_2O_7K_2 + 8\,SO_4H_2 + 3\,NH_2-NH_2SO_4H_2 = \\ = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,SO_4K_2 + 3\,SO_4H_2 + 3\,N_2 + 14\,H_2O.$$

Jedes ccm Stickstoff entspricht 0,0087577 g Kaliumbichromat oder 0,0059576 g Chromsäureanhydrid. Bei Mangansuperoxyd entspricht 1 ccm Stickstoff 0,0077861 g der Verbindung MnO_2, wie sich aus der folgenden Gleichung berechnen lässt:

$$2\,MnO_2 + SO_4H_2NH_2-NH_2 + 2\,SO_4H_2 = \\ = 2\,SO_4Mn + 4\,H_2O + N_2 + SO_4H_2.$$

Auch hier muss die Hydrazinsulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden. Eine Fehlerquelle könnte man finden in dem Eisenoxyd, welches der Braunstein als Verunreinigung enthalten kann. Der Verf. hat aber bemerkt, dass, wenn die Reduction sich in saurer Lösung und in der Kälte vollzieht, das Mangansuperoxyd lebhaft zersetzt wird, während das Eisenoxyd unwirksam bleibt. Das gemessene Volumen des Stickstoffs wird nach der bekannten Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt. (Gazz. chim. ital. *1897.* **26**, 559.) ξ

Zur Rübenanalyse.

Von Pellet.

Das kalte wässerige Digestionsverfahren wird jetzt allgemein als richtig anerkannt, jedoch häufig nach Kaiser, Lewenberg, Woicicki, Sachs, Le Docte, Masson, Molinari u. A. benannt, die es nur mehr oder weniger modificirt haben. Verf., der dieses Verfahren erfunden und unter Anwendung von viel Zeit und Mühe über 10 Jahre lang vertheidigt hat, ersucht, allgemeiner Sitte gemäss, es auch künftig das Pellet'sche zu nennen, und falls erwünscht, den Namen des Abänderers mit beizufügen, also etwa zu sagen: Methode Pellet, Modification Kaiser. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 362.) λ

Zur Rübenanalyse.

Von Pellet.

Die jüngst von Crispo geltend gemachten Bedenken sind, wie Verf. schon längst gezeigt hat, vollkommen hinfällig, falls man sich nur genau an die von ihm gegebenen Vorschriften hält, auf die er immer wieder hinweisen muss. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 458.) λ

Ueber die Empfindlichkeit einiger Alkaloide gegen Marmé's Reagens.

Von S. Verven.

Das vom Verf. benutzte Reagens enthielt in 100 ccm der wässerigen Lösung 5 g Jodcadmium und 10 g Jodkalium. Die Fällung erfolgte stets durch Zufügen von 5 ccm der schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Alkaloidlösung zu 1 ccm des Reagens und Schütteln. Die Verdünnung, in der noch eine schwache Fällung erhalten wurde, war für: Atropin Merck 1 : 1600, Cocaïn. hydrochlor. puriss. cryst. 1 : 16900, Veratrin. Merck puriss. cryst. 1:5400, Strychnin. cryst. 1:19200, Brucin. cryst. puriss. 1:14600, Chinin. cryst. 1:32300, Cinchonin. cryst. 1:18400, Aconitin. Merck purum cryst. 1 : 13700. Bei folgenden Verdünnungen entstand auch nach mehreren Minuten keine Fällung: Atropin Merck 1 : 1900, Cocaïn. hydrochlor. puriss. cryst. 1 : 20800, Veratrin. Merck puriss. cryst. 1 : 8200, Strychnin. cryst. 1 : 32000, Brucin. cryst. puriss. 1 : 18200, Chinin. cryst. 1 : 37700, Cinchonin. cryst. 1:24600, Aconitin. Merck purum cryst. 1 : 27400. (Ann. de Pharm. *1897.* **13**, 145.) ω

Zuckerbestimmung in der Rübe. Von Pellet. (D. Zuckerind. *1897.* **22**, 567.)

Schwefelbestimmung in Pyriten und Blenden. Von Noaillon. (Bull. Ass. Belge Chim. *1897.* **10**, 443.)

Nachweis von Arachisölen in Chocolade. Von Bylteryst. (Bull. Ass. Belge Chim. *1897*. 10, 447.)

Apparat zur Rübenanalyse. Von Krüger. (Centralbl. Zuckerind. *1897*. 5, 667.)

Vorschlag zur Abänderung des Normalgewichtes. Von Kerchoven. (Sucr. Belge *1897*. 25, 374.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Nachweis der Nitrite in der Milch ohne vorherige Ausfällung der Eiweisskörper.

Von E. Riegler.

Normale Milch enthält nie Nitrite oder Nitrate; deren Anwesenheit beweist Verdünnung mit Wasser. Man setzt etwa 0,05 g Riegler'sches Naphtolreagens (Mischung aus gleichen Theilen Naphthionsäure und β-Naphtol) zu 20 ccm Milch, ferner 5 Tropfen concentrirte Salzsäure und schüttelt 1 Minute kräftig durch. Man lässt dann 1—2 ccm concentrirte Ammoniaklösung hinzufliessen und schüttelt durch. Bei Anwesenheit von Nitriten wird die Flüssigkeit roth oder rosa gefärbt. Ein Gehalt von 0,001 g N_2O_3 in 100 ccm Milch färbt intensiv roth; 0,0002 g N_2O_3 in 100 ccm Milch schön blassrosa. (Pharm. Central-H. *1897*. 38, 223.) *s*

Untersuchung u. Beurtheilung von amerikan. Schweinefetten.

Von v. Raumer.

Verf. kommt auf Grund eingehender Untersuchungen zu folgendem Resultate: Die physikalischen Methoden der Untersuchung von Schweinefett, Erstarrungsform der Oberfläche, Krystallisationsformen, Refractometerzahlen, sowie die Becchi'sche Probe, die Probe von Welmans, die Salpetersäureprobe geben zwar Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Schweinefetten, können aber niemals als ausschlaggebend betrachtet werden. Als einzig sichere Methoden zur Untersuchung und Beurtheilung von Schweinefetten betrachtet Verf. die Ermittelung der directen Jodzahlen, sowie Oelsäurejodzahlen; für erstere sei die oberste Grenze bei 66, für letztere bei 104 zu setzen. Verf. glaubt, mit diesen beiden Methoden eine genügende Controle ausüben zu können, ohne dass man sich den Vorwurf einer ungerechten Beurtheilung machen müsse. (Ztschr. angew. Chem. *1897*, 247.) *β*

Unsere Kaffeesurrogate.

Von Josef Jettmar.

Es wurde gefunden in den in Böhmen gangbaren Kaffeesurrogaten aus Cichorien und Zuckerrüben (A), sowie im käuflichen (B, C) und im Laboratorium dargestellten (D) Feigenkaffee in Proc.:

	A	B	C	D
Wasser	12,89—27,79	19,92	31,87	12,93
Extract in der Trockensubstanz	60,19—73,32	42,66	40,88	71,56
Asche „ „ „	4,29— 9,04	6,88	7,85	—
Sand „ „ „	0,84— 1,88	1,05	1,41	—
Zucker „ „ „	14,20—27,09	22,64	24,58	34,25
Aetherlösliches „	3,02— 7,85	4,81	6,44	4,89
Um die Intensität einer $\frac{n}{100}$-Jodlösung zu erreichen waren pro 1 l Absud nöthig der Trockensubstanz g	2,45— 4,89	6,06	9,73	1,83

Es ist deshalb in den für Oesterreich vorbereiteten amtlichen Verordnungen der erlaubte Wassergehalt 12 und Aschengehalt 5 zu niedrig, und es fehlt daselbst die wichtige Grenze für den Sandgehalt. (Časopis pro průmysl chemický *1897*. 7, 47, 100, 135.) *js*

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Die assimilatorische Energie der blauen und violetten Strahlen des Spectrums.

Von F. G. Kohl.

Die am Elodea-Blatt und mit Hülfe einer volumetrischen Blasenzählmethode durchgeführten Versuche ergaben folgende Resultate: Der Antheil des Roth an der assimilatorischen Wirkung des Sonnenlichtes beträgt etwa 50 Proc. von der Wirkung des unzerlegten Sonnenlichtes. Nächst Roth ruft Blau die stärkste Assimilationswirkung hervor, da sie nur wenig hinter jener zurückbleibt. Grün bis zur Linie b betheiligt sich sodann am meisten am Ernährungsprocesse, wenn auch die Menge des im grünen Lichte entwickelten Sauerstoffs nur noch halb so gross ist, als die im Blau. Der gelben Region des Spectrums kommt nur ein relativ geringer Einfluss auf die Kohlensäurezersetzung zu, etwa 12 Proc. von der Wirkung des weissen Lichtes. Am schwächsten ist der assimilatorische Effect der violetten Strahlen. (Ber. deutsch. botan. Ges. *1897*. 15, 111.) *v*

Ueber Kieselablagerungen im Pflanzenkörper.

Von Ernst Küster.

Verf. hat festgestellt, dass die Pflanzenfamilie der Chrysobalaneen durch Kieselablagerungen charakterisirt ist, die sich als „Kieselkörper" und als „Kieselfüllungen" unterscheiden lassen. Letztere, die man am besten durch Glühen von Chrysobalaneenholz erhält, werden in violetter Jodlösung transparent und nehmen die Färbung der braunen Jodlösung an. Daraus wird der Schluss gezogen, dass sie identisch mit dem bekannten Tabaschir der Bambusen seien. Auch andere Eigenschaften desselben, z. B. die Speicherung von Farbstoffen, lassen sich mit Gentianaviolett, Methylenblau etc. an den Kieselfüllungen mit Leichtigkeit nachweisen. (Ber. deutsch. bot. Ges. *1897*. 15, 136.) *v*

Die quantitative Bestimmung der Hefe bei Gährversuchen.

Von Reinhold Kusserow.

Verf. suchte eine Methode zu finden, nach welcher man mit genügender Genauigkeit die Hefeausbeute bei Gährversuchen im Laboratorium bestimmen kann, ohne die Hefe selbst zu verändern. Bei Bestimmung des spec. Gewichtes und der Trockensubstanz bei einer Anzahl von stärkefreien Hefen stellte sich heraus, dass mit dem spec. Gewichte auch der Gehalt der Trockensubstanz zunimmt, und dass das aus beiden gefundenen Zahlen berechnete spec. Gewicht der Hefetrockensubstanz annähernd eine constante Zahl ist: im Durchschnitt 1,509. — Zur Bestimmung des spec. Gewichtes der Hefe werden 10 g der genau abgewogenen Hefe mit Wasser verrieben und in ein Pyknometer gespült. Ist P das Gewicht des Pyknometers, P + α das Gewicht des Pyknometers + Wasser, so ist das spec. Gewicht der Hefe $= \frac{10}{10 - \alpha}$, ferner spec. Gewicht der Hefetrockensubstanz $= \frac{\text{Trockensubstanz}}{\text{Trockensubst.} - 10\alpha}$. Zwischen dem spec. Gewichte der Hefe und ihrer Trockensubstanz, in Proc. ausgedrückt, besteht folgende Beziehung und ergiebt sich das Gewicht der Hefe, einen durchschnittlichen Wassergehalt von 74 Proc. angenommen: $(100 - \text{Tr.-S.}) + \frac{\text{Tr.}}{1{,}509} = \frac{100}{\text{spec. Gew.}}$; $\text{Tr.} = 299{,}5 - \frac{296{,}5}{\text{spec. Gew.}}$ Gewicht der Hefe $H = \text{Tr.-S.} - \frac{100}{26}$. Die Methode lässt sich auch für Mikroorganismen jeder Art anwenden, wenn sich selbige nur aus Wasser absetzen. Durch diese Methode in Gemischen von Hefe mit Stärkemehl das Mischungsverhältniss festzustellen, gelingt nicht, da die beiden Werthe für das spec. Gewicht der Hefetrockensubstanz 1,509 und der Stärketrockensubstanz 1,65 zu nahe zusammen liegen. (Wochenschr. Brauerei *1897*. 14, 118.) *ρ*

Ueber die Wirkungen des Natriumperchlorates.

Von R. A. Kerry und E. Rost.

Als hauptsächlichstes Ergebniss der an einer Anzahl von Thieren vorgenommenen Versuche fand Verf., dass der Blutdruck merklich beeinflusst wurde. Das Perchlorat wird theilweise unverändert durch die Nieren ausgeschieden, im Harn kann dasselbe durch einfache Methoden leicht nachgewiesen werden. (Arch. experiment. Pathol. *1897*. 39, 1—2.) *ct*

Die Entstehung und Auflösung der Harnsäureverbindungen ausserhalb und innerhalb des menschlichen Körpers.

Von C. Mordhorst.

Die hauptsächlichsten Resultate, die Verf. angiebt, sind folgende: In jeder alkalischen Flüssigkeit verbindet sich die Base mit der zugesetzten Harnsäure zu einem harnsauren Salze. Bei Uebersättigung der Lösung mit diesem Salze fällt dasselbe als zunächst ganz kleine Kügelchen aus, die durch Verschmelzung sich vergrössern. Man nennt dieselben „Kugelurate". Harnsäure in einer alkalischen Flüssigkeit einfach gelöst, wie in Wasser, ist eine chemische Unmöglichkeit. Sie verbindet sich immer mit der Base zu einem harnsauren Salze. Ein krystallinisches Salz, aus 2 Mol. Natrium und 1 Mol. Harnsäure, das sog. neutrale harnsaure Natron existirt in der Wirklichkeit nicht. Alle Verbindungen der Harnsäure mit Natron, die mehr Natrium als Harnsäure enthalten, bilden Kugelurate. Die Kugelurate besitzen die Eigenschaft, nach kürzerer oder längerer Zeit sich in Nadeln von saurem harnsauren Natron zu verwandeln, wenn sie in der ursprünglichen Lösung bleiben. Diese Krystallisation der Harnsäureverbindung ist eine viel innigere und dauerhaftere Verbindung als die der Kugelurate. Je weniger Harnsäure die Kugelurate enthalten, desto blasser sind sie. Enthalten sie viel Harnsäure, so sind sie gelb und dunkler und können als Uebergangsstadium zu den Nadeln ein krystallinisches Gefüge haben. Die einzige Ursache der Ausfällung der Kugelurate ist die Uebersättigung der Lösung mit denselben: a) bei Zusatz von mehr Harnsäure, b) bei Verdunsten eines Theils des Wassers der Lösung, c) bei Abkühlung der Lösung, d) bei Alkalescenzabnahme einer stark alkalischen Lösung. Die Löslichkeit der Kugelurate läuft parallel mit ihrem Gehalte an Natrium. Die Kugelurate bilden immer das Vorstadium der Nadelurate. Eine ca. 0,7-proc. Lösung von kohlensaurem, neutralem phosphorsauren und von doppeltkohlensaurem Natron lösen die grössten Mengen von Harnsäure. Zusatz von phosphorsaurem, kohlensaurem, borsaurem und essigsaurem Natron zu mit Harnsäure gesättigter halbnormaler Natronlauge giebt einen Niederschlag von Kugeluraten. Es ist dies also nicht, wie Pfeiffer annimmt, eine Eigenthümlichkeit der kohlensauren Natronsalze. Zusatz von Chlornatrium oder schwefelsaurem oder salicylsaurem Natron zu mit Harnsäure gesättigten Lösungen von Aetznatron ruft keinen Niederschlag hervor. In Lösungen von Lithium carbonicum, Piperazin und Lysidin, denen Harnsäure zugesetzt ist, ruft Zusatz von Chlornatrium, schwefelsaurem und salicylsaurem Natron einen Niederschlag von Kugeluraten hervor. In den Körpersäften circulirt

die Harnsäure als unsichtbare Kugelurate aus harnsaurem Natron. Die Säuren und sauren Salze filtriren und diffundiren schneller als Alkalien und alkalische Salze. Bei so starkem Säurezusatz zu einer harnsäurehaltigen alkalischen Lösung, dass diese sauer wird, bilden sich aus den entstandenen, punktförmigen Kugeluraten durch Austreibung des Natriummolecüls Harnsäurekrystalle. Der Harnstoff des Urins ist die Ursache des längeren Bestehens der Harnurate in saurem Urin. Erst allmälich sind aus den Harnuraten Harnsäurekrystalle entstanden. Der Urin ist dabei immer stark sauer, verliert aber allmälich an Acidität. Die Form der fertigen Harnsäurekrystalle ist immer eine länglich viereckige, wenn kein Harnpigment und Harnstoff in der Flüssigkeit vorhanden sind. Ist letzteres der Fall, wie im menschlichen Harn, so verhindern diese Stoffe die vollständige Ausbildung der Harnkrystalle; sie erscheinen meist spindelförmig wie die nicht fertig gebildeten Krystalle. In Harnsäureconcremente enthaltenden Harnen ist die Acidität immer sehr hoch, der Quotient $^{+}/_{-}$, der Gehalt an neutralen Salzen namentlich Chlornatrium und an Pigment in der Regel niedrig. In alkalischen Harnen kommen nie Sedimente von Harnsäure oder Uraten vor. Der nach Gichtwassergenuss neutrale und alkalische Harn war fast immer krystallklar und ganz frei von Phosphatniederschlägen. In dem alkalischen Gichtwasserharn wurden Steine aus Harnsäure sicher aufgelöst. (Ztschr. klin. Med. *1897*. **32**, Heft 1—2. *ct*

Zur Kenntniss der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandtheile.

Von M. Jaffé.

Wenn man den Urin mit Fleisch gefütterter Hunde mit Phenylhydrazin und Essigsäure ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man bei langsamem Erkalten einen sehr reichlichen, gelben, krystallisirenden Niederschlag, der mikroskopisch fast ganz aus breiten, rhombischen und sechsseitigen Blättchen und Tafeln besteht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erst aus heissem Alkohol, dann aus heissem Wasser, resultirt ein völlig farbloses und einheitliches Product, dessen Schmelzpunkt bei 172° C. liegt. Die Substanz krystallisirt in Tafeln und Blättchen, ist in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen unter Gelbfärbung und Abscheidung orangegelber Flocken. Die Elementaranalyse der bei 105° C. getrockneten Substanz gab mit der Formel $C_7H_9N_3O = C_6H_5NH.NHCONH_2$ genau übereinstimmende Zahlen. Die Eigenschaften, Zusammensetzung und das weitere Verhalten der Substanz bewiesen ihre Identität mit dem zuerst von Fischer aus salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumcyanat dargestellten Phenylsemicarbazid. (Ztschr. physiol. Chem. *1897*. **22**, 532.) *ω*

Ueber Oxysantonine und ihre Entstehung im Thierkörper nach Darreichung von Santonin.

Von M. Jaffé.

Verf. hat die Untersuchung der von ihm mit Santogenin bezeichneten Substanz, welche nach Darreichung von Santonin im Organismus des Hundes und der Kaninchen entsteht, wieder aufgenommen und nach abermaliger 10—15 Mal wiederholter Krystallisation aus heissem Alkohol schliesslich eine Verbindung erhalten, deren Analyse zu der Formel $C_{15}H_{18}O_4$ führt. Er hat diese Verbindung als α-Oxysantonin bezeichnet; sie ist in Alkohol, selbst kochendem, äusserst schwer löslich, desgleichen in Chloroform, und fast unlöslich in Aether; durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden kleine Antheile gelöst, die sich beim Erkalten fast völlig wieder ausscheiden; die Lösungen reagiren neutral. In heissem Eisessig ist die Verbindung leicht, in kaltem schwer löslich; durch verdünnte Alkalien und alkalische Erden wird sie beim Erhitzen langsam gelöst. Aus Alkohol und Chloroform krystallisirt das α-Oxysantonin in farblosen, durchsichtigen, unregelmässig begrenzten Tafeln, aus Eisessig in glänzenden Blättchen, aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Säuren in feinen Nadeln. Verf. beschreibt dann noch genau die Darstellung des α-Oxysantonins aus dem Harn, sowie weitere Reactionen desselben und die Darstellung der aus dem Oxysantonin entstehenden α-Oxysantoninsäure und ihrer Salze, sowie die Zersetzung, Oxydation und Reduction des α-Oxysantonins. Aus dem Aetherextracte des Kaninchenharns hat er noch ein zweites Santoninderivat, allerdings in sehr geringen Mengen isolirt, das β-Oxysantonin, dessen Eigenschaften er ebenfalls beschreibt. — Das von Merck aus den Samen von Artemisia maritima gewonnene Artemisin besitzt ebenfalls die Zusammensetzung eines Oxysantonins und könnte als γ-Oxysantonin bezeichnet werden. Es sind somit bis jetzt 3 isomere Oxysantonine bekannt, von denen 2 im thierischen Stoffwechsel nach Darreichung von Santonin entstehen. (Ztschr. physiol. Chem. *1897*. **22**, 538.) *ω*

Ueber den Nachweis des Peptons (Albumosen) im Harn und die Darstellung des Urobilins.

Von E. Salkowski.

Der Verdacht Salkowski's, dass die Albumosenreaction durch Urobilin vorgetäuscht sein könnte, verstärkte sich durch die spectroskopische Untersuchung, welche regelmässig einen Urobilinstreifen erkennen liess. Verf. stellte daher zur weiteren Prüfung der Frage, ob hier Albumose oder Urobilin vorliegt, eine Reihe von Versuchen an. Danach steht fest, dass das Urobilin Biuretreaction giebt, und dass der Gehalt des Harns daran zur Verwechslung mit Albumose führen kann, da das Urobilin aus dem Harn durch Phosphorwolframsäure fällbar ist. (Berl. klin. Wochenschr. *1897*. **34**, 17.) *ct*

Ueber Urobilin.

Von D. Gerhardt.

Verf. glaubt, dass in den Fällen von Urobilinurie nach Blutergüssen das Urobilin als directer Abkömmling des Blutroths aufzufassen ist, wofür auch sein häufiges Zusammentreffen mit einem anderen Farbstoff, dem Hämatoporphyrin, spricht, welches auch in vitro fast immer bei energischer Reduction von Hämatin entsteht. (Ztschr. klin. Med. *1897*. **32**, 3/4.) *ct*

Das Sphacelotoxin, der specifisch wirksame Bestandtheil des Mutterkorns.

Von C. Jacobj.

Den specifisch wirksamen Bestandtheil des Mutterkornes bildet ein stickstofffreies Harz, das Sphacelotoxin, das die Eigenschaft besitzt, sich an basische, aber unter Umständen auch an neutrale oder schwach saure Körper anzuheften. Bei der Isolirung der verschiedenen, im Mutterkorn enthaltenen Substanzen ist dadurch die Möglichkeit gegeben, dass das Sphacelotoxin, dem einen oder anderen Bestandtheile anhaftend, diesem die ihm selbst eigene, charakteristische Mutterkornwirkung verleiht, so dass das Chrysotoxin als Combination des an sich unwirksamen Ergochrysins mit dem Sphacelotoxin, das Secalintoxin als eine Verbindung des an sich ebenfalls unwirksamen Alkaloids Secalin mit dem Sphacelotoxin anzusehen ist, und es erscheint nicht ausgeschlossen, dass das amorphe, wirksame Ergotinin Tanret's ebenfalls eine Verbindung der krystallisirten, unwirksamen Base mit dem Sphacelotoxin, d. h. im Sinne unserer Nomenclatur, ein Ergotintoxin ist. — Von allen Sphacelotoxinpräparaten erscheint nach den vorliegenden Versuchen das Chrysotoxin und speciell dessen in Wasser leicht lösliche Natriumverbindung für die praktische Anwendung am geeignetsten. (Arch. experiment. Pathol. *1897*. **39**, 1—2.) *ct*

Kryofin, ein neues Antipyreticum.

Von Hermann Eichhorst.

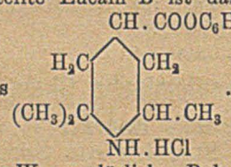
Kryofin, das nach seiner chemischen Constitution Methylglykolsäurephenetidin darstellt, ist, wie der Entdecker Bischler angiebt, ein *p*-Phenetidinderivat, und zwar ist es das Condensationsproduct aus Phenetidin und Methylglykolsäure. Man erhält es beim Erhitzen von *p*-Phenetidin und Methylglykolsäure auf ca. 120—130°; es krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 98—99°. Das Präparat entsteht gemäss der Gleichung:

$$CH_3OCH_2COOH + NH_2C_6H_4OC_2H_5 = CH_3OCH_2CONHC_6H_4OC_2H_5 + H_2O.$$

Kryofin bildet weisse, geruchlose Krystalle, welche geschmacklos sind und in 52 Th. siedenden, in 600 Th. kalten Wassers sich lösen. In concentrirter Lösung schmeckt es bitter und beissend. Als zuverlässig wirksame Dosis hat sich 0,5 g Kryofin ergeben; dem Erfolge nach = 1,0 Phenacetin entsprechend. (D. med. Wochenschr. *1897*. **23**, 17.) *ct*

Eucaïn B.

Das von der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin, hergestellte Eucaïn B ist das salzsaure Salz des Benzoylvinyl-



diacetonalkamins . Es ist ein weisses, krystallinisches, in etwa $3^1/_2$ Th. Wasser lösliches Pulver, das sich den meisten Reagentien gegenüber dem Eucaïn gleich verhält; nur mit 5-proc. Chromsäure giebt es nicht wie letzteres einen krystallinischen, sondern einen gelben amorphen, sich zusammenballenden Niederschlag. Das Eucaïn B besitzt nach Vinci ebenso stark anästhesirende Eigenschaften wie das Eucaïn, ist aber viel weniger giftig als letzteres. Die tödtliche Dosis beträgt bei Kaninchen und Meerschweinchen das Doppelte und Dreifache derjenigen des Eucaïns. Bislang ist das Mittel nur in der Augenheilkunde zur Verwendung gekommen und zwar mit äusserst günstigen Resultaten. Benutzt werden für diesen Zweck 2-proc. Lösungen; dieselben können ebenso wie diejenigen des Eucaïns durch Kochen sterilisirt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. (Therapeut. Monatsh. *1897*. **11**, 216.) *w*

Einige Fälle von Behandlung des Krebses mit Extractum chelidonii majoris.

Von K. J. Schulgin.

Wenn auch das Schöllkraut nicht als specifisches Mittel gegen Krebs betrachtet werden kann, so können doch günstige Einwirkungen auf den Erkrankungsprocess nicht geleugnet werden. (Wojenno medizinski journal *1897*. **75**, 966.) *a*

Experimentelle Beiträge zur Serumtherapie vermittelst antitoxisch und baktericid wirkender Serumarten. Von A. Wassermann. (D. med. Wochenschr. *1897*. **23**, 17.)

Die Ausscheidung des Schwefeläthers durch den Harn bei der Stypsis, bei verschiedener Ernährung und beim Gebrauch von Chlorür und natronhaltigen, als Abführmittel angewendeten Mineralquellen. Von Casciani. (D. med. Wochenschr. *1897.* **23**, 16.)

Weiterer Beitrag zur Kenntniss des Tetanusgiftes. Von Ferd. Blumenthal. (Ztschr. klin. Med. *1897.* **32**, 3—4.)

Salzsaures Phenokoll bei Wechselfieber. Von N. S. Ssykatschew. (Wojenno medizinski journal *1897.* **75**, 1063.)

Ichthyol bei Pocken. Von J. S. Kolbassenko. (Wratsch *1897.* **18**, 375.)

Die diätetische Bedeutung der Hafergrütze „Herkules". Von P. Laschtschenkow. (Journ. ochranenijanarodnawosdrawija *1897.* **7**, 172.)

Die unlöslichen Kohlenhydrate des Weizens. Von H. C. Sherman. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* **19**, 291.)

Zur Kenntniss der acuten Sulfonalvergiftung. Von G. Hoppe-Seyler und C. Ritter. (Münchener medicin. Wochenschr. *1897.* **44**, 355, 391.)

8. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Prüfung der Milchsäure.

Von Huguet.

Der Wortlaut des Artikels über Milchsäure in der französischen Pharmakopöe lässt den Schluss zu, dass die käufliche syrupöse Säure vom spec. Gewichte 1,215 bei 20° die reine Säure $C_3H_6O_3$ und nicht eine Lösung derselben sei. Verf. fand den Gehalt verschiedener Milchsäuren des Handels zu 75—80 Proc. Er bereitete sich dann selbst die Säure durch Zersetzen von Zinklactat durch Schwefelwasserstoff, Concentriren der Flüssigkeit zunächst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade, Aufnehmen mit Aether, Filtriren und Verdampfen auf dem Wasserbade, bis die Dämpfe soeben beginnende Zersetzung erkennen liessen. Die Säure war dicker als die Handelswaare, hatte das von der Pharmakopöe verlangte spec. Gewicht 1,215 bei 20° und hatte, in der Kälte mit Normalnatron und Phenolphtaleïn titrit, einen Säuregehalt von 80 Proc. Verf. empfiehlt, in die Pharmakopöe neben der Angabe des spec. Gewichtes auch die Titration der Säure aufzunehmen. (Répert. Pharm. *1897.* 3. sér., **9**, 145.) *w*

Zur Prüfung der Citronensäure.

Von F. Dietze.

Das Arzneibuch lässt die Citronensäure auf eine Verwechselung mit Weinsäure oder eine Beimischung derselben prüfen, indem 1 g der Säure, mit 10 ccm Schwefelsäure eine Stunde im Wasserbade erwärmt, keine Braunfärbung zeigen darf. Die Prüfung ist jedoch unzuverlässig, da bei stärkerer Erwärmung leicht Braunfärbung eintritt. Verf. empfiehlt folgende Prüfung: „1 g Citronensäure soll zur Sättigung 14,25—14,30 ccm $\frac{n}{10}$-Alkalilauge verbrauchen. Wird die Säure in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, so bemerkt man bei 75° ein Zusammensintern, das bei 120° als vollständiges Schmelzen zu bezeichnen ist (Weinsäure schmilzt erst bei 167—168°)." (Pharm. Ztg. *1897.* **42**, 259.) *s*

Weinstein.

Von F. Dietze.

Es empfiehlt sich, den Weinstein auch quantitativ zu prüfen, da im Handel billige, gut aussehende Producte vorkommen, die nur 70 bis 80 Proc. enthalten: 2 g Weinstein werden mit 15 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung wird der Ueberschuss der Lauge mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure zurücktitrirt. Es müssen 10,6—10,63 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge verbraucht werden, bezw. zum Zurücktitriren 4,37—4,4 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure. (Pharm.-Ztg. *1897.* **42**, 260.) *s*

Zur Prüfung des Himbeersaftes.

Von M. Riegel.

Die Probe des D. A.-B. III mit Amylalkohol genügt nicht, da im Handel als „Himbeerfarbe" und „Himbeerroth" theils feste, theils flüssige Farbstoffgemische vorkommen, die dem natürlichen Farbstoff in vielen Beziehungen ähneln und wie dieser in Amylalkohol unlöslich sind. Der Himbeersyrup ist zu prüfen auf: 1. fremde Farbstoffe, 2. Stärkezucker und 3. Alkohol. — 1. Der mit dem 3—4-fachen Volumen destillirten Wassers verdünnte Syrup darf durch Jodlösung keine Farbenveränderung erleiden (Heidelbeerfarbstoff wird entfärbt). 10 ccm des 1:1 verdünnten Saftes, mit einer Messerspitze Magnesia usta 1 Minute kräftig geschüttelt, müssen einen rein hellgrau gefärbten Niederschlag geben. Ist Kirschsaft zugegen, so ist der Niederschlag blaugrau. Dieser verdünnte Saft wird durch einige Tropfen Eisenchlorid braunschwarz gefärbt, auf Zusatz von Salzsäure erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. 2. Der verdünnte Saft darf durch Baryumnitrat nur geringe Opalescenz zeigen. Ein Niederschlag zeigt Schwefelsäure an und macht das Vorhandensein von Stärkezucker wahrscheinlich. Man prüft darauf durch Bestimmung des reducirten Zuckers vor und nach der Invertirung mit Fehling'scher Lösung. 3. Zum Nachweise von Alkohol verdünnt man 50 g Saft mit dem gleichen Volumen Wasser und destillirt 50 ccm ab. Einen kleinen Theil des Destillates versetzt man mit einigen Tropfen concentr. wässeriger Jodlösung und dann tropfenweise mit soviel verdünnter Natronlauge, dass die Flüssigkeit noch schwach gelb gefärbt ist. Bei Gegenwart von Alkohol tritt Ausscheidung von Jodoform ein. (Pharm. Ztg. *1897.* **42**, 248.) *s*

Ueber Hühnereiweiss.

Von K. Dieterich.

Verf. will das Prüfungsverfahren des D. A. B. III. für Albumen ovi siccum in folgender Weise modificirt haben: „Uebergiesst man 1 g lufttrockenes Albumin in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen ohne vorherige Filtration so viel der officinellen Jodlösung hinzu (etwa 10 ccm), als genau 20 ccm $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung zu binden vermögen, so sollen nach 3-tägigem Stehen dieser Mischung beim Titriren unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indicator nicht mehr als 11 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung verbraucht werden, entsprechend einer Jodaufnahme von mindestens 11,43 bis rund 12 Proc." Der Wassergehalt des Albumins, durch Trocknen desselben bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt, darf nur zwischen 15—17 Proc. betragen. (Pharm. Central-H *1897.* **38**, 224.) *s*

Pulvis et extractum Secalis cornuti.

Von Jan Benýšek.

Pulverisirtes böhmisches Mutterkorn enthielt 21,32 Proc. Rohfett (bei Petrolätherextraction) und 0,72—0,728 Cornutin, mährisches 22,17 und 0,712. Das Fett hatte goldgelbe Farbe, spec. Gewicht 0,9254, trennte sich bei + 5° C. in eine krystallinische und eine flüssige Schicht, 25 g des Fettes lösen 0,015 g Cornutin; daher wird die Alkaloidbestimmung durch das Fett beeinflusst, und es wird auch der Verlust bei verschieden altem Mutterkorn verschieden sein.

Bei der Darstellung des Extractes nach

	Pharm. Austr. VII.	Germ. III.	Helv. III.
war die Ausbeute in Proc. . . .	10,24	10,71	12,10
Reaction	deutlich sauer		schwach alkalisch
Lösung in 40 Th. Wasser . . .	trübe		klar
„ „ 40 „ 70-proc. Alkohol	nicht ganz klar		klar
Feuchtigkeit im Extracte, Proc. .	21,40	19,18	19,72
Cornutin „ „ „ .	0,13	0,16	0,31

Dadurch wird bestätigt, dass die Vorschrift der Pharm. Helv. III die beste ist. (Časopis českého lékárnictva *1897.* **16**, 2, 25.) *js*

Ein unechter Tolubalsam.

Von J. O. Braithwaite.

Das vom Verf. untersuchte, als „Tolubalsam" in grösseren Mengen zugeführte Product ist weich und zeigte sowohl in seiner normalen Beschaffenheit wie auch nach dem Erhärten auf dem Wasserbade nur gelegentlich einen Krystall bei der mikroskopischen Prüfung. Beim Erhitzen nimmt der harzige Theil eine weit dunklere rothe Färbung an als der in gleicher Weise behandelte echte Balsam. Bei successiver Extraction mit siedendem Wasser erhält man beim Erkalten 1,5 Proc. krystallinische Säure, welche scharf bei 133° C. schmilzt und Zimmtsäure ist. Echter Balsam giebt bei gleicher Behandlung mit siedendem Wasser 4,2 Proc. Zimmtsäure. Das durch Destillation des Balsams mit Wasser erhaltene Destillat riecht wie das aus echtem Tolubalsam, es enthält aber mehr flüchtiges Oel und weniger Zimmtsäure. In Schwefelkohlenstoff lösen sich 61,4 Proc. des Balsams; beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune, transparente, klebrige Masse. Die Gesammtsäurezahl der letzteren beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurde zu 278 gefunden. Wird echter Tolubalsam mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, so hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren ein fast ganz aus Zimmtsäure bestehender krystallinischer weisser Rückstand. Die Gesammtsäurezahl des letzteren beträgt nicht unter 300.

Der untersuchte Balsam ähnelt in mancher Hinsicht dem echten Balsam aus Myroxylon toluiferum, unterscheidet sich aber von letzterem in vielen Punkten sehr wesentlich, und es ist, da die Eigenschaften des echten Tolubalsams in den Pharmakopöen niedergelegt sind, sicher nicht zulässig, den unechten Balsam für pharmaceutische Zwecke zu verwenden. (Journ. Pharm. *1897*, 307.) *w*

Kickxia africana Benth. im deutschen West-Afrika.

Von K. Schumann.

Da die moderne Industrie immer grössere Mengen von Kautschuk beansprucht, kann es als ein mercantiles Ereigniss betrachtet werden, dass die englische Colonie Ober-Guinea ganz plötzlich und unerwartet von dem Hafen Lagos aus im Jahre 1895 über 5 Mill. Pfund dieses pflanzlichen Rohstoffes im Werthe von $5^1/_2$ Mill. M exportirte. Bei der hohen Wichtigkeit der Sache lag natürlich sehr viel daran, die Pflanzen kennen zu lernen, von denen dieser Kautschuk gewonnen wurde. Nachdem man erst auf Landolphia-Arten, dann auf Feigenbäume rieth, hat sich jetzt herausgestellt, dass ein Baum aus der Familie der Apocynaceen, Kickxia africana Benth., die Stammpflanze ist. Diese Thatsache hat

heute um so grösseres Interesse, als es dem Director des botanischen Gartens in Victoria gelungen ist, den Baum auch in unserer Colonie Kamerun nachzuweisen, ebenso ist er für Togo festgestellt. Verf. beschreibt die Pflanze ausführlich und bildet sie ab. Der Milchsaft wird gewonnen, indem man eine 1 cm breite Rinne in die Rinde schlägt, welche den Baum vom Gipfel bis zum Grunde durchläuft und tief genug sein muss, dass die innerste Rinde getroffen wird. Alsdann schlägt man jederseits der Hauptrinne parallel verlaufende, schiefe, den Baum umziehende Rinnen, welche sämmtlich in die Hauptrinne münden. Auf diese Weise läuft der Milchsaft in ein am unteren Ende der letzteren aufgestelltes Gefäss. Um die Milch zum Gerinnen zu bringen, seiht man sie entweder durch ein Tuch in einen Trog und überlässt sie 12 bis 14 Tage sich selbst, oder man kocht die durchgeseihte Milch. Ein Baum liefert 12—14 Pfund Kautschuk und ist nach 18 Monaten von Neuem ergiebig. (Notizbl. d. kgl. botan. Gartens u. Mus. in Berlin *1897.* 1, 217.) *v*

Zusammenstellende und ergänzende Studie über das Bittermandelwasser. Von P. Fromm. (Apoth.-Ztg. *1897.* 12, 254.)

Ueber Südweine und den Schwefelsäuregehalt derselben. Von M. Holz. (Apoth.-Ztg. *1897.* 12, 246.)

Ferrosol. Von Fr. Stahlschmidt. (Pharm. Ztg. *1897.* 42, 268.)

Die Ursache der Zersetzung des Jodkaliums in wässeriger Lösung. Von Fr. Sibbers. (Pharm. Ztg. *1897.* 42, 267.)

Ferrum reductum. Von F. Dietze. (Pharm. Ztg. *1897.* 42, 260.)

Ueber Salbengrundlagen. Von Mrasek. (Pharm. Post *1897.* 30, 197.)

Ueber die officinellen Syrupe. Von L. Buttin. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1897.* 35, 165.)

Chemische Notizen über Ricinusöl. Von H. Meyer. (Arch. Pharm. *1897.* 235, 184.)

Ueber Periploca graeca. Von E. Lehmann. (Arch. Pharm. *1897.* 235, 163.)

Vereinfachte Opiumtincturen. Von Dietze. (Pharm Ztg. *1897.* 42, 300.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die keimwidrigen Eigenschaften des Ferrisulfates.

Von Erhard Riecke.

Das Präparat, von der Firma Meyer & Riemann hergestellt, ist ein Pulver von schmutzig-weisser Farbe, fast geruchlos, von exquisit saurem und stark adstringirendem Geschmack, das an der Luft allmälich gelblich wird und sich mit 9—10 Th. Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löst, die bei längerem Stehen ein röthliches Sediment von Eisenoxyd (?) absetzt, während sich darüber eine klare, rothgelbe Schicht bildet. Die Analyse ergab 58,53 Proc. Ferrisulfat, 4,19 Proc. freie Schwefelsäure (also SO_3 berechnet), 2,16 Proc. in Wasser unlöslichen Rückstand, 19,45 Proc. Feuchtigkeit. Ausserdem sind Calcium- und Magnesiumverbindungen vorhanden, im wasserunlöslichen Rückstande neben Eisenoxyd noch Kieselsäure. Dieses Präparat zeigte sich in $2^1/_2$- bis 5-proc. Lösung als geeignetes Mittel zur schnellen und sicheren Vernichtung der im menschlichen Harn oder Darmentleerungen enthaltenen Typhus- bezw. Cholerakeime. Besonders werthvoll ist es auch zur Erhöhung der Wirksamkeit von Torfmull. Vor den sonst hierzu verwendeten Säuren hat es den Vorzug, dass es in Pulverform dem Substrat in beliebiger Menge beigemischt werden kann. (Ztschr. Hygiene *1897.* 24, 303.) *sp*

Ueber die Desinfectionskraft des Sublimates.

Von G. G. Borchow.

Die sich häufig widersprechenden Ansichten über den Desinfectionswerth des Sublimates veranlassten den Verf., seine Versuche unter Bedingungen auszuführen, wie sie bei der Desinfection von Wohnräumen und Gebrauchsgegenständen möglich sind. Die Sporen von Bacillus subtilis wurden von Sublimatlösung 1 pro Mille in 6 Tagen, von 2 pro Mille in 5 Tagen, von 5 pro Mille in 22 Stunden und von 1 Proc. in 12 Stunden abgetödtet. Milzbrandsporen wurden von einer 1 pro Mille Sublimatlösung in 9—10 Stunden, von 2 pro Mille in 3—5 Stunden, von 5 pro Mille in 70—80 Minuten und von einer 1-proc. Lösung in 60—70 Minuten abgetödtet. Diphtheriebacillen wurden von 1 pro Mille in 70—80 Minuten, von 2 pro Mille in 60—70, von 5 pro Mille in 25—30 Minuten und von 1 Proc. in 15—20 Minuten abgetödtet. Milzbrandbacillen ohne Sporen und Cholerabacillen gingen schon in 15 Secunden unter. Durch Zusätze von Kochsalz, Wein-, Salz- und Carbolsäure, sowie durch Einwirkung von Tageslicht wurde die Desinfectionskraft des Sublimates verringert. (Wratsch *1897.* 18, 320.) *a*

Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Formaldehydgases zur Desinfection grösserer Räume.

Von E. Pfuhl.

In Fortsetzung seiner früheren Mittheilungen berichtet Verf. über Versuche mit dem Trillat'schen formogenen Autoklaven. Die Construction desselben ermöglicht, ihn vor der zu desinficirenden Wohnung aufzustellen und die Dämpfe, welche unter Druck von 3 bis 4 at entweichen, vermittelst des dünnen Ausströmrohres durch das Schlüsselloch eintreten zu lassen. Zur Füllung wird nicht die einfache 34- bis 40-proc. Formaldehydlösung benutzt, sondern eine Mischung derselben mit feingepulvertem Calciumchlorid (ungefähr 150 g auf 1 l), von Trillat Formochlorol genannt. Es wurden für Oberflächendesinfection gute Resultate erhalten, wenn das von der Société chimique des usines du Rhône gelieferte Formochlorol zur Anwendung kam, während das aus gewöhnlichem Handelsformalin hergestellte, in Folge des hohen Gehaltes an Methylalkohol, schlechte Resultate ergab. Es muss deshalb stets das zu verwendende Formalin geprüft werden; als Maassstab für die Wirksamkeit kann die Abtödtung von Staphylococcus aureus, an Seidenfäden angetrocknet, gelten, da dieser bei den vorliegenden Versuchen sich am widerstandsfähigsten erwies. Zur Desinfection von Kleidern, Betten etc. kann das Verfahren, wie in Uebereinstimmung mit anderen Autoren festgestellt wurde, nicht genügen. (Ztschr. Hygiene *1897.* 24, 289.) *sp*

Das Inficiren von Flaschenbier durch Sarcina.

Von F. Schönfeld.

Bis jetzt nahm man an, dass ein Bier nur dann durch Sarcina zum Verderben gebracht werden kann, wenn man die Sarcina gleich mit der Hefe in frische Würze einimpfte und sie somit erst allmälich durch mehrere Gährungen hindurch an die Würze, bezw. das Bier zu gewöhnen suchte, und dass nach Reichard[6]) die Virulenz der Sarcina an den Zutritt der atmosphärischen Luft gebunden ist. Verf. hat nun aus sarcinakranken Bieren Reinculturen hergestellt und dieselben durch Stichcultur in Hefewassergelatine, welche mit einer 1 cm hohen Hefewasserschicht bedeckt war, vermehrt. Mit diesen Culturen wurde pasteurisirtes Bier, von dem theilweise Alkohol entfernt war, geimpft. Die Flaschen waren theils bis zu den Korken vollgefüllt, theils hatten sie mehr oder weniger Luftraum. Die Sarcina trübte das Bier am schnellsten, welches fast gar keine Berührung mit der Atmosphäre hatte, und fand umgekehrt da schlechte Bedingungen für ein virulentes Wachsthum, wo die Luft reichlich Zutritt hatte. Durch weitere Versuche wurde auch der Beweis erbracht, dass es möglich ist, von Alkohol nicht befreites Bier durch Sarcinaeinimpfung in der kurzen Zeit von 6 Tagen krank zu machen und nach 14 Tagen völlig zum Verderben zu bringen. (Wochenschr. Brauerei *1897.* 14, 177.) *p*

Die Darstellungsweise des Antidiphtherieheilserums im bakteriologischen Laboratorium der Ssamara'schen Gouvernements-Landschaft.

Von W. W. Rodsewitsch.

Das zur Erzielung der Immunität erforderliche Diphtherietoxin wurde anfangs nach Roux und später nach Spronk, mit einigen Abänderungen, dargestellt. 10 Pfd. gehacktes Fleisch wurden bis zur beginnenden Fäulniss sich selbst überlassen, dann mit 10 l Wasser in der Kälte ausgezogen, dem Auszuge 2 Proc. Pepton und 0,5 Proc. Kochsalz zugesetzt und bis zu 7 l (Calciumcarbonat wurde nicht immer zugesetzt) eingekocht und mit Aetzkali alkalisch gemacht. Eine solche Bouillon unterscheidet sich von Bouillon aus frischem Fleisch durch hellere Farbe. Die Entwickelung der Diphtheriebacillen in einer Bouillon nach Spronk ist üppiger und ruft stärkere Trübung und Niederschlag hervor, als solches in gewöhnlicher Bouillon der Fall ist. Ein Uebelstand dieser Methode ist, dass der Grad der Fäulniss des Fleisches schwer zu überwachen ist, denn es könnten auch giftig wirkende Fäulnissproducte in die Bouillon gerathen. Ausser der Darstellung des Toxins nach Spronk wurde noch, nach Angabe des Moskauer bakteriologischen Institutes zur Bouillon Blutserum von gesunden Pferden hinzugesetzt, doch war weder das Wachsthum der Diphtheriebacillen, noch das Toxin stärker. Die Immunität der Pferde wurde nach den Methoden von Behring und Roux, mit den Abänderungen, die das Institut für Experimentalmedicin zu St. Petersburg anwendet, hervorgerufen. Die Maximalmenge von in 20 Monaten eingeführtem Toxin betrug 9 l, ein taugliches Serum wurde bei einigen Thieren schon nach Einführung von $1^1/_2$ l, bei anderen sogar nach 4 l noch nicht erhalten. Am vortheilhaftesten ist es, 3- bis 5-jährige kräftige und durchaus gesunde Pferde zu benutzen. — Hauptbedingung zur Erhaltung eines keimfreien und in dem Quantum genügenden Serums ist die absolute Ruhe des Pferdes während des Aderlasses. Um Unempfindlichkeit hervorzurufen, wurde die Stelle der zu öffnenden Vene cocainisirt. Die keimfreie Gewinnung des Serums geschah im Uebrigen nach Dsershgowski[7]) und Berestnew. Das einmalig erhaltene Blutquantum betrug 4 bis 6 l pro 1 Pferd, und es wurden 12 Thiere in 16 Monaten 49 mal zur Ader gelassen. Vor Beginn der Immunisirung wurde jedes Pferd mittelst Maleïninjection auf Abwesenheit von chronischem Rotz geprüft. Anfangs wurde das Heilserum durch Chamberlandkerzen filtrirt oder 0,5 Proc. Phenol zugefügt, jetzt wird Chloroform hinzugesetzt, das Verf. durchaus empfiehlt. Die Farbe des Heilserums in frischem Zustande ist gelblich, bei einem Zusatze von Phenol wird es dunkler und trübt sich, ebenso beim Aufbewahren. (Wratsch *1897.* 18, 216.) *a*

Untersuchungen über Influenzaimmunität. Von W. Delius und W. Kolle. (Ztschr. Hyg. *1897.* 24, 327.)

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1894.* 18, 238.
[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1895.* 19, 226.

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuss in Cöthen (Anhalt).