

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 14. August 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 65.)

No. 22. 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).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über das Atomgewicht des Aluminiums.

Von Jul. Thomsen.

Bei den Bestimmungen, die der Verf. über das Atomgewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs gemacht hat, hat er theils das Gewicht derjenigen Menge Wasserstoff festgestellt, welche sich durch das Auflösen von 1 Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge entwickelt, theils das Gewicht derjenigen Sauerstoffmenge, welche erforderlich ist, um den durch das Auflösen von 1 Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge entwickelten Wasserstoff zu verbrennen. Diese Untersuchungen geben zugleich das Material zur Bestimmung des Atomgewichtes des Aluminiums, indem sie direct zum Gewichtsverhältnisse zwischen dem Atomgewichte für Aluminium und Wasserstoff, nebst Aluminium und Sauerstoff führen; es wäre dann nothwendig, erst die in dem benutzten Metalle sich befindenden fremden Stoffe zu bestimmen, und ferner müsste das volumetrische Verhältniss des Auflösungsprocesses näher untersucht werden. — Die Analyse des benutzten Aluminiummetalles gab das Resultat, dass dasselbe nur Eisen und Silicium in scheinbaren Mengen enthält. Durch Behandlung mit conc. Kalilauge scheidet sich das Eisen als Metall aus (0,00322 g Eisen auf 1 g Al), während das Silicium in die Auflösung als Kieselsäure übergeht. Man muss nicht das Silicium durch Auflösung in Salzsäure bestimmen, da sich dann etwas Silicium-Wasserstoff bildet. Der Verf. hat nun gefunden, dass das Gewicht des Aluminiums, welches 1 g des Metalles entspricht, 0,99897 g war, und diese Menge giebt demnach dieselbe Menge Wasserstoff wie 1 g Metall. Die Contraction durch die Auflösung des Aluminiums in Kalilauge muss auch in Betracht gezogen werden, und Verf. fand, dass das Atomgewicht des Al wird:

$$\text{Al} = \begin{cases} 26,770 & \text{für H} = 1 \\ 26,992 & \text{„ O} = 16. \end{cases}$$

Diese zwei Ziffern sind ganz unabhängig von einander bestimmt worden, und Verf. bemerkt schliesslich, dass er mit einer weit grösseren Menge Aluminium als frühere Forscher, die das Atomgewicht des Al bestimmt haben, gearbeitet hat, und er ist deshalb der Meinung, dass seine Untersuchungen eine grössere Garantie in Bezug auf die Zuverlässigkeit des Resultates darbieten. Frühere Untersuchungen ergaben höhere Resultate. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1897. 3, 281.)

Die Löslichkeit des Sublimats in Aether.

Von H. P. Madsen.

Pharm. Danica und Pharm. Germanica nebst mehreren anderen Pharmakopöen geben die Löslichkeit des Sublimats in Aether als 1:4 an. Verf. hat aber gefunden, dass 1:7½—8 das genaue Verhältniss ist, und meint, dass der reine Aether, der jetzt hergestellt wird, die Veranlassung dazu ist. (Arch. Pharmaci og Chemi 1897. 29, 262.)

Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure.

Von W. Carleton Williams.

Der Mangel der Uebereinstimmung in den Resultaten, welche die bisherigen Bestimmungen der Kohlensäuremenge in der Atmosphäre ergeben haben, war für den Verf. Veranlassung zu Versuchen, welche bezweckten, die Grösse der täglichen Schwankung der Kohlensäuremenge an einem bestimmten Orte, den Unterschied zwischen der Luft in einer Fabrikstadt und in den Vorstädten, sowie den Einfluss meteorologischer Bedingungen auf die Menge der Kohlensäure zu finden. Die angewendete Methode der Kohlensäurebestimmung ist eine geringe Modification des Pettenkofer'schen Verfahrens. Die in Sheffield ausgeführten Bestimmungen ergaben:

	Zahl der Bestimmungen.	Volumen CO ₂ in 10000 Th. Luft		
		Durchschnitt.	Maximum.	Minimum.
Sheffield, Vorstadt	142	3,266	5,14	2,16
Nebel	7	3,94	—	—
Kein Nebel	135	3,24	—	—
Schnee	32	3,58	—	—
Kein Schnee	110	3,24	—	—
Feuchte Tage	—	3,12	—	—
Schöne Tage	—	3,14	6,22	2,80
Sheffield, Centrum der Stadt	22	3,9	—	—

In der Luft von Sheffield findet sich mehr Kohlensäure als in der Luft der für frühere Bestimmungen in Frage gekommenen Städte.

Der Kohlensäuregehalt ist höher im Centrum der Stadt als in der Vorstadt. Nebel und Schnee erzeugen ein deutliches Anwachsen des Kohlensäuregehaltes. Weitere Untersuchungen über den Einfluss von Windrichtung, Jahreszeit, Temperatur und Barometerstand ergaben, dass der Kohlensäuregehalt sein Maximum bei Südost- und Ostwind und sein Minimum bei West- und Nordostwind erreicht (der Westwind weht über Moore), und dass während der Wintermonate die Kohlensäure ihr Maximum im Januar hat und allmählich bis zum April abfällt. Die Kohlensäuremenge vermindert sich bei steigender Temperatur und nimmt zu bei sehr hohem und sehr niedrigem Atmosphärendruck. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1450.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber Chlorstickstoff.

Von W. Hentschel.

Nach dem Verf. lässt sich der Chlorstickstoff ganz gut in die organische Laboratoriumstechnik einführen, wenn man sich gewisser Auflösungen desselben bedient, die überdies den Vortheil verhältnissmässiger Harmlosigkeit für sich haben. Eine 10-proc. Chlorstickstoff-Benzollösung kann man entzünden, sie auch über eine rothglühende Eisenplatte giessen, ohne auffällige Zersetzungerscheinungen wahrzunehmen. Die den reinen Chlorstickstoff zur Explosion bringenden Mittel wirken zwar lebhaft auf die Lösungen ein, indess meist in controlirbarer Weise. Nur die Wirkung des Phosphors auf concentrirtere Lösungen nimmt einen explosionsartigen Charakter an, und beim Durchschütteln von 1 ccm 20-proc. Chlorstickstoff-Benzollösung mit concentrirter Salpetersäure wurde ein flintenschussähnlicher Knall erzielt. Die Auflösungen des Chlorstickstoffs sind lichtbrechende, schwefelgelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich im Dunkeln, z. Th. auch im zerstreuten Lichte tage- und wochenlang bei sehr allmählicher Zersetzung halten lassen, im Sonnenlichte aber rasch zerfallen. Die Raschheit dieses Zerfalles ist von der Natur des Lösungsmittels nur wenig abhängig; nur die ätherische Lösung zeigte eine auffallend raschere Zersetzung, die sich selbst bei bedecktem Himmel bis zu heftigem Sieden der Flüssigkeit steigerte. Verf. beschreibt speciell das Verhalten der Lösungen des Chlorstickstoffs in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Perchlormethan. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1434.)

Beitrag zur Chemie der untersalpetrigen Säure.

Von Aage Kirschner.

Verf. hat die von Divers und Haga 1893 angegebene Methode zur Herstellung der untersalpetrigen Säure angewendet, bei der man Kaliumsulfit auf Kaliumnitrat einwirken lässt, indem dadurch neben anderen Producten oxyimido- und oxyamidodisulfonsaures Kali gebildet wird. Bei der Herstellung des Silbersalzes in essigsaurer Lösung erhält man ferner eine Fällung von Silbersulfid. Um diese Fällung zu vermeiden, wendet Verf. nicht (wie Haga) Zusatz von Barytwasser an, sondern Wasserstoffsperoxyd, welches die unterschweflige Säure oxydirt, ohne die untersalpetrige Säure zu zertheilen; ferner vermeidet man die Filtrirung der Flüssigkeit. Was die Salze der untersalpetrigen Säure anbelangt, so sind nur die Salze von Silber, Baryum, Strontium, Calcium und Ammonium genauer untersucht worden. Die Untersuchungen des Verf. haben speciell dieselben Salze nebst denjenigen von Blei und Kupfer umfasst. Das Ammoniumsalz hat er ganz wie Hantzsch und Kaufmann¹⁾, aber ohne diese Darstellungsweise zu kennen, hergestellt. Das normale Salz von Baryum, Strontium und Calcium (das Hyponitrit) hat Verf. bedeutend einfacher als sowohl Zorn²⁾ und Maquenne³⁾ hergestellt. Er löst das rohe Silbersalz in starkem Ammoniakwasser auf und filtrirt die Flüssigkeit, wonach eine ammoniakalische Lösung von R(NO₂)₂, wo R = Sr oder Ca, zugesetzt wird. Das Salz scheidet sich krystallinisch aus und wird mit Ammoniak, Aether und Alkohol ausgewaschen. Die untersalpetrige Säure in den Salzen wurde durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt. Die Zusammensetzung der Salze war Ba(NO₂)₂·4H₂O, Sr(NO₂)₂·5H₂O und Ca(NO₂)₂·4H₂O; das letztere ist das beständigste und verliert nur schwer sein Krystallwasser. —

¹⁾ Lieb. Ann. Chem. 1896. 292, 317.

²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1882. 15, 1007.

³⁾ Ann. Chim. Phys. 1889. 6. sér. 18, 551.

Bleihyponitrit ist früher nicht untersucht worden. Durch Zusatz von Bleiacetat zu einer Auflösung von Natriumhyponitrit wird ein weisses, unlösliches Salz gebildet, das in schwach saurer Flüssigkeit gelb und krystallinisch wird. Die erste (weisse) Verbindung, deren Formel dem Verf. nicht gelungen ist zu bestimmen, muss ein basisches Salz sein (wahrscheinlich $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_2\text{O}_2$) und ist amorph, während das letztere (gelbe) das normale ist; es tritt als kleine gelbe Krystalle auf. Beim Erhitzen zerfließt das erstgenannte, während das normale explodirt. Das basische Salz zerspalte sich am Tageslichte, indem sich etwas Bleioxyd bildet. Das Kupferhyponitrit wird gebildet, wenn man zu einer Natriumsulfatlösung einen Ueberschuss von Kupfersulfat hinzusetzt; beim Neutralisiren mit Ammoniak wird ein grünes Salz gefällt, es ist amorph, lichtgrün, in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren und Ammoniak löslich. Wenn man es über 100°C . erhitzt, scheidet sich etwas Kupferoxyd aus; es ist sehr hygroskopisch. Die Formel wurde bestimmt zu: $\text{CuN}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, nicht $\text{CuN}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wie von Kolotow angegeben. — Das Silberhyponitrit hat man bis jetzt nur in amorphem Zustande gekannt. Verf. ist es gelungen, dasselbe auf folgende Weise krystallinisch herzustellen. Das reine amorphe Salz wird mit conc. Ammoniak digerirt, bis man zum Schlusse unlösliches Silbersalz in der Flüssigkeit hat; diese wird filtrirt, und das Filtrat wird in viel Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit wird das Salz sich in kleinen Krystallen ausscheiden. Dieselben müssen im Dunkeln getrocknet werden. In Bezug auf das Verhältniss der untersalpetrigen Säure Brom und Jod gegenüber kommt Verf. zu demselben Resultate wie Thum. Schliesslich erwähnt er, dass Maquenne angiebt, dass 1 Mol. CaN_2O_2 7,76 und 1 Mol. SrN_2O_2 7,62 Atome Brom verbraucht. Verf. glaubt indessen nicht, dass diese Ziffer so constant ist, dass man die Methode zur Bestimmung der untersalpetrigen Säure anwenden kann. Durch Behandlung der untersalpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat hat Thum gefunden, dass 1 Mol. der Säure 4 Atome Sauerstoff aufnimmt, während Kirschner behauptet, dass 1 Mol. der Säure nur 1 Atom Sauerstoff aufnimmt. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1897. 3, 825.)

Zur Chemie des Thoriums.

Von G. Krüss.

W. Palmaer berichtet über eine von ihm vervollständigte Arbeit des verstorbenen Verfassers. Das Thoriumhydrat wird nach Krüss durch Einwirkung von Ammon auf festes Thoriumsulfat als schwarzes, leicht auszuwaschendes Pulver erhalten. Bei der Einwirkung, die man zweckmässig durch Erwärmen beschleunigt, muss gut gerührt werden, da sonst das schwere Sulfat am Boden des Gefässes liegen und die Umsetzung unvollständig bleibt. Um das erhaltene Hydrat vollständig schwefelsäurefrei zu bekommen, ist es nach Palmaer mit verdünntem Ammoniak zu kochen, zu decantiren und zu waschen. Für den Nachweis von Schwefelsäure in dem Hydrat ist zu beachten, dass nach Cleve der Nachweis kleiner Mengen Schwefelsäure in concentrirten Thoriumlösungen wegen der Löslichkeit des Baryumsulfats in denselben misslich ist. Das Thoriumhydrat zieht aus der Luft so energisch Kohlensäure an, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste. Thoriumchlorid wurde wasserfrei bislang durch Leiten von Chlor oder Salzsäure über metallisches Thorium oder ein inniges Gemenge von Thorerde und Kohle erhalten, indess lassen sich so mit den gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln nur sehr mühsam grössere Mengen ThCl_4 in reinem Zustande gewinnen. Ein Thoriumchlorid, das nach Palmaer die Zusammensetzung $\text{ThCl}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ hat, resultirt nach Krüss, wenn man mit Ammoniak gefälltes und zunächst vollständig mit kochendem Wasser, dann wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschenes Thoriumhydroxyd mit absolutem Alkohol übergiesst und wasserfreies Salzsäuregas durchleitet, wobei eine concentrirte Auflösung von Thoriumchlorid in alkoholischer Salzsäure entsteht. Beim Stehen im Vacuum über Natronkalk und über Schwefelsäure krystallisirt das Chlorid in prächtigen wasserklaren Krystallen aus. Es ist rhombisch, zerfließt an der Luft und verwittert im Exsiccator. Im Wasser ist es mit saurer Reaction ungemün leicht löslich, und auch von kaltem Alkohol bedarf es etwa nur des gleichen Gewichtes zur Lösung. Beim Erhitzen spaltet das Chlorid Wasser und Chlorwasserstoff ab unter Rücklassung von Thoroxyd. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 361.)

Ueber die Darstellung von Aluminiumchlorid.

Von R. Escales.

Zur Darstellung eines reinen und wirksamen Aluminiumchlorids erhitzt man nach F. Stockhausen und L. Gattermann zerkleinertes Aluminium in einem schwer schmelzbaren Glasrohre im Verbrennungsofen und leitet über das andauernd erhitzte Metall Salzsäuregas. Wie Verf. findet, erfolgt die Reaction zwischen dem Metall und dem Chlorwasserstoff mit stark positiver Wärmetönung, so dass man sie nur einzuleiten braucht, worauf für Weiterführung der Reaction die Reactionswärme selbst genügt. Man stellt zweckmässig eine gewöhnliche zweifach tubulirte Glasglocke von etwa 22 cm Höhe und 16 cm unterem Durchmesser luftdicht auf eine Glasplatte und auf letztere eine möglichst die ganze Fläche bedeckende Glasschale. Darüber stellt man einen Glasreifuss und auf diesen bringt man eine Asbestplatte von 8—10 cm Durchmesser, bedeckt mit einer Lage von etwa 20 g Aluminiumgries.

Durch den unteren Tubus wird trockenes Salzsäuregas in den Apparat geleitet, bis die Luft ziemlich verdrängt ist, worauf man unter fortwährendem Durchleiten des Gases etwa $\frac{1}{2}$ —1 g bis zur ziemlichen Rothgluth erhitzten Aluminiumgries durch den oberen Tubus so einträgt, dass er möglichst heiss auf die Asbestplatte fällt. Hierdurch wird die Reaction eingeleitet und das Aluminium wird vollständig in Chlorid umgewandelt, das von der Asbestplatte weg sublimirt, auf welcher die Verunreinigungen des Metalls als schwarzgraues Pulver zurückbleiben. In etwa zwei Stunden ist der Process für 20 g Aluminium beendet; das Chlorid befindet sich theils als feines Pulver in der Bodenschale, theils als harte Kruste an der Glockenwandung. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1314.)

Ueber die Nichtexistenz der colloidalen Wolframsäure.

Von A. Sabanejeff.

Die colloidale Wolframsäure ist von Graham i. J. 1864 beschrieben und seitdem nicht näher untersucht worden. Verf. erweist jetzt, dass diese angeblich colloidale Säure nichts Anderes ist als eine amorphe Modification des metawolframsauren Natriums $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 354.)

Ueber Quecksilberhalogen-Doppelverbindungen.

Von Th. Harth.

Die Versuche des Verf. ergaben u. A., dass beim Zusammenbringen der Lösungen von 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 Mol. Kaliumbromid vollständige Umsetzung zu 1 Mol. Quecksilberbromid und 2 Mol. Kaliumchlorid stattfindet, jedenfalls in Folge der grösseren Verwandtschaft des Kaliums zum Chlor. Eine Lösung von 1 Mol. Quecksilberbromid mit 2 Th. Kaliumchlorid erleidet in Folge dessen keine Veränderung. Dasselbe gilt mutatis mutandis für Lösungen von 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 Mol. Cyankalium und 1 Mol. Quecksilberbromid mit 2 Mol. Cyankalium, während in Lösungen von 1 Mol. Quecksilbercyanid mit 2 Mol. Kaliumchlorid bzw. 2 Mol. Kaliumbromid das Quecksilbercyanid als solches bestehen bleibt, in Folge der grösseren Verwandtschaft des Chlors bzw. Broms zum Kalium. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 323.)

Ueber Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens. Von E. Szarvasy. Ist bereits im Wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1244.)

Ueber die Moleculargrösse der Arsenamidverbindungen. Von E. Szarvasy und C. Messinger. Ist gleichfalls bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1343.)

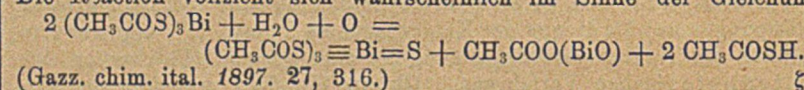
Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. Von S. M. Jörgensen. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 404.)

3. Organische Chemie.

Verhalten der Thioessigsäure gegen Wismuthlösungen.

Von N. Tarugi.

Wegen der Unlöslichkeit der Wismuthverbindungen in neutralen Flüssigkeiten und der leichten Zersetzung der Thioacetate bei der Anwesenheit freier anorganischer Säuren bildet sich bei der Reaction der Thioessigsäure mit selbst nur schwach sauren Lösungen der Wismuthverbindungen nicht das entsprechende Thioacetat, sondern ein schwarzer Niederschlag von Schwefelwismuth Bi_2S_3 . Zur Darstellung des Wismuththioacetates wird Wismuthhydrat in Thioessigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und, vor Licht geschützt, bei Seite gestellt. Bei der langsamen Verdampfung der überschüssigen Thioessigsäure bildet sich thioessigsäures Wismuth $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Bi}$ in langen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus reiner Thioessigsäure gereinigt werden. Sie schmelzen bei 85° ; am Lichte und in der Luft werden sie braun. Bei Behandlung des Wismuththioacetates mit viel Wasser und Kochen der Mischung bildet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein brauner Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $(\text{CH}_3\text{COS})\text{BiS}$ entspricht. Die Reaction ist vielleicht die folgende: $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Bi} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{COS})\text{BiS} + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$. Wird das Thioacetat mit wenig Wasser unter gelindem Erwärmen behandelt, so entsteht ein rother Niederschlag von basischem Wismuththioacetat $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Bi}=\text{S}$, während die Hälfte des Wismuths in Lösung bleibt. Die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:



Die Bestandtheile der zwischen 150° und 220° siedenden Fractionen der Petroleumsorten von Pennsylvanien, Ohio und Canada.

Von Ch. F. Mabery.

In sehr ausführlicher Abhandlung kommt Verf. u. A. zu folgenden Ergebnissen. Der zwischen 150° — 220° siedende Theil des pennsylvanischen Petroleums besteht hauptsächlich aus Decan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ vom Siedep. 163 bis 164° , einem bei 173° — 174° siedenden Decan, wahrscheinlich dem

*) Chem.-Ztg. 1897. 21, 319.

*) Chem.-Ztg. 1897. 21, 380.

normalen Decan, Hendecan $C_{11}H_{24}$ vom Siedep. 196—197° und Dodecan $C_{12}H_{26}$ vom Siedep. 214—216°. Daneben finden sich in geringerer Menge innerhalb dieser Grenzen siedende Reihen aromatischer Kohlenwasserstoffe, darunter wohl Mesitylen, Cumol, Pseudocumol, Cymol, Isocymol, Durol, Isodurol etc. Die Zusammensetzung des Ohio Trenton limestone-Petroleums innerhalb derselben Siedepunktsgrenzen wird durch die gleichen Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} repräsentirt, und das höhere specifische Gewicht dieser Destillate ist lediglich bedingt durch einen grösseren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Auch die Bestandtheile des Canadian corniferous limestone-Petroleums von Petrolia sind innerhalb der Siedegrenzen 163—173° dieselben, wogegen die zwischen 196° und 214° gesammelten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} angehören. Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist im canadischen Petroleum grösser als in dem von Ohio. Anscheinend enthalten die schwereren Bestandtheile aller dieser Petroleumarten neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch andere Körper, deren Identificirung noch aussteht. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 419.) w

Cerotinsäure und Cerylalkohol.

Von R. Henriques.

Verf. untersuchte das von dem auf der chinesischen Esche (Fraxinus chinensis) lebenden Coccus ceriferus Fabr. producirt chinese oder Insectenwachs, das in schneeweissen, dem Walrath ähnlichen flachen, runden Kuchen vorlag. Dieses Wachs enthält als Hauptproduct Cerotinsäurecerylester. Die Brodie'sche Formel $C_{54}H_{108}O_2$ für diesen Ester, ebenso wie die seiner Componenten Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, ist keine absolut sichere, und erst unlängst suchte P. Marie den Nachweis zu führen, dass die Cerotinsäure aus Bienenwachs die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ besässe. Daneben kommt auch noch die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ in Frage. Einen sicheren Schluss versprach die Titration der freien Cerotinsäure, von der je 2 g an $\frac{n}{2}$ -Alkali erfordern: für $C_{25}H_{50}O_2$: 10,47 ccm, für $C_{26}H_{52}O_2$: 10,10 ccm und für $C_{27}H_{54}O_2$: 9,76 ccm. Verf. erhielt nun für die reine, bei 78½° schmelzende Cerotinsäure bei 6 Versuchen zwischen 9,98 und 10,17 liegende Werthe, entsprechend den Säurezahlen 139,7—142,4. Hieraus ergibt sich mit Sicherheit die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ mit der theoretischen Säurezahl 141,4 ($C_{26}H_{50}O_2$ fordert 143,6 und $C_{27}H_{54}O_2$ fordert 136,6). Der Cerylalkohol, der bekanntlich durch Natronkalk glatt in Cerotinsäure übergeführt wird, hat somit die Formel $C_{26}H_{54}O$, wie Verf. übrigens auch durch Bestimmung der Verseifungszahl (131,1) bestätigte. Für den Cerotinsäurecerylester ist somit auch die Richtigkeit der Formel $C_{26}H_{52}O_2 \cdot C_{26}H_{54}O = C_{52}H_{104}O_2$ sicher erwiesen. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1415.) w

Ueber die Spaltung des Isohydrobenzöins in optisch active Componenten.

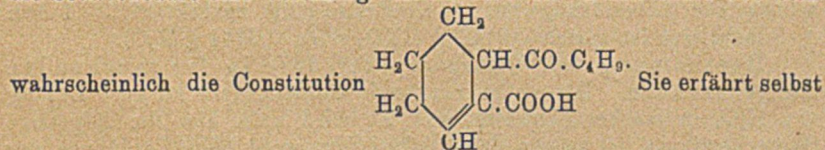
Von E. Erlenmeyer jun.

Verf. konnte das Isohydrobenzöin durch Krystallisation aus Alkohol in Rechts- und Linkskristalle trennen. Die enantiomorphen Krystalle scheiden sich meist getrennt ab, und das Auslesen machte wegen ihrer Grösse keine Schwierigkeit. Die ausgelesenen Krystalle zeigten in alkoholischer Lösung die erwartete Rechts- bzw. Linksdrehung. Für die Linksmodification fand Verf. $[\alpha]_D = 7^{\circ}18'$, die Rechtsmodification drehte noch etwas schwächer. Das Isohydrobenzöin stellt somit den Traubensäuretypus dar, während das Hydrobenzöin der Mesoweinsäure entspricht. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1531.) w

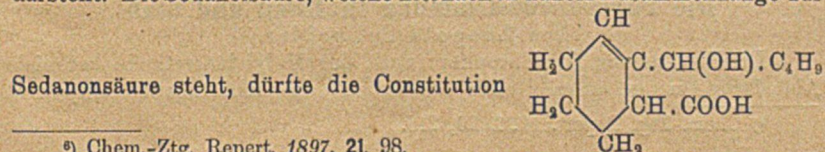
Ueber die Constitution der riechenden Bestandtheile des Sellerieöles.

Von G. Ciamician und P. Silber.

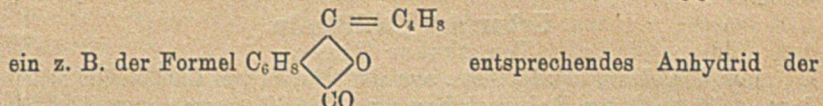
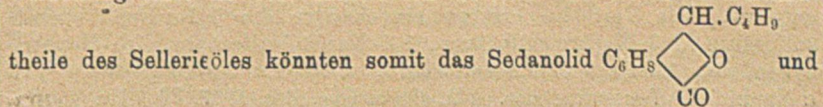
Die Verf. haben, wie sie unlängst mittheilten⁶⁾, aus den hochsiedenden Antheilen des Sellerieöles zwei Verbindungen erhalten, die Sedanonsäure $C_{12}H_{18}O_3$ und die Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$, wovon die letztere sehr leicht in das entsprechende Lacton, das Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$ übergeht, während die Sedanonsäure eine beständige Ketonsäure ist. Diese Säure hat sehr



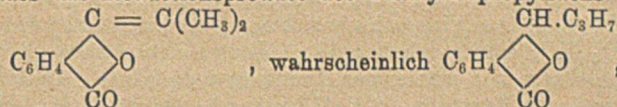
beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre keine Veränderung, geht durch Reduction mit Natrium und Alkohol in eine um 4 Wasserstoffatome reichere Alkoholsäure $C_{12}H_{22}O_3 = C_{11}H_{20}(OH).COOH$ über, welche gegen alkalische Permanganatlösung beständig ist, also keine doppelte Bindung enthalten kann, und giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat anscheinend gleiche moleculare Mengen normaler Valeriansäure, normaler Glutarsäure und Oxalsäure. Auch die Sedanolsäure liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol die gesättigte Alkoholsäure $C_{12}H_{22}O_3$, welche die o-Oxyamylhexahydrobenzoesäure darstellt. Die Sedanolsäure, welche hiernach in nahem Zusammenhange zur



haben. Die Sedanonsäure kann nicht als solche im Sellerieöl vorkommen, da sie sich daraus nicht durch kochendes Alkali ausziehen lässt. Sie entsteht erst durch Kochen des Oeles mit Aetzkali, jedenfalls durch Verseifung eines im Oele enthaltenen Lactons. Als riechende Bestand-



Sedanonsäure betrachtet werden. Thatsächlich konnten die Verf. feststellen, dass das Reductionsproduct des Phtalylisopropylidens



ebenfalls einen an Sellerie erinnernden Geruch besitzt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1419.) w

Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone.

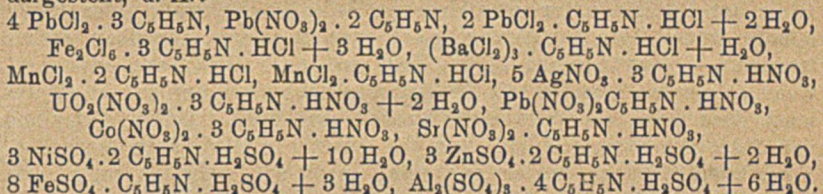
Von S. Blumenfeld und P. Friedländer.

Aromatische Chinone reagiren mit Phenolen bekanntlich unter Bildung von sog. Phenochinonen oder Chinhydrone, die durch directe Addition der betr. Verbindungen entstehen, intensiv gefärbt sind und sehr leicht in ihre Componenten zerfallen. Unter abgeänderten Verhältnissen wirken nach den Verf. Phenole auf Chinone in wesentlich anderer Weise ein. Erwärmt man eine Mischung gleicher Molecüle eines Chinons und eines Phenols mit oder ohne Lösungsmittel unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure, so entstehen in den meisten Fällen quantitativ ungefärbte Condensationsproducte. Hierbei vereinigen sich gleiche Molecüle ohne Wasserzutritt mit einander. Die Verf. beschreiben näher die Reaction zwischen α -Naphtochinon und Pyrogallol, welche zu einem bei 240—246° unter Zersetzung schmelzenden Körper $C_{16}H_{14}O_5$ führt. Die entstehenden Körper sind vielleicht als Oxyphenyläther aufzufassen. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1464.) w

Ueber die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins.

Von L. Pincussohn.

Das Pyridin hat bekanntlich grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, aus denen das Metalloxyd durch überschüssiges Pyridin nicht gefällt wird. Verf. hat eine grössere Reihe solcher Verbindungen dargestellt, u. A.:



Im Allgemeinen sind die Metalldoppelsalze des Hydrochlorats, Nitrats und Sulfats des Pyridins gut charakterisirte krystallinische Verbindungen, von denen die meisten an der Luft durchaus beständig sind; nur einige verwittern oder zerfliessen und geben dabei auch Pyridin ab. Zum grössten Theile sind diese Körper daher auch geruchlos. Dagegen sind diejenigen Verbindungen, in denen einfach Pyridin an ein Metallsalz angelagert ist, recht unbeständig; sie verlieren leicht Pyridin und riechen daher ziemlich stark. Für diese letzteren Salze wurde auch eine neue Darstellungsmethode ausgeführt, welche darauf beruht, dass in den wässrigen Lösungen der einfachen Pyridinsalze (Pyridinohydrat etc.) Metalloxyde zum Theil leicht löslich sind.

F. B. Ahrens⁷⁾ hat durch Elektrolyse von Pyridin in schwefelsaurer Lösung 95 Proc. desselben zu Piperidin reducirt, und E. Merck hat auf dieses Verfahren der Darstellung von Piperidin aus Pyridin Patentschutz erlangt. Verf. hat indess bei Wiederholung der Versuche Piperidin gar nicht oder nur in geringer Menge erhalten, was darauf schliessen lässt, dass bei den Ahrens'schen Versuchen gewisse, noch nicht näher untersuchte Umstände obgewaltet haben. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 379.) w

Ueber einige Sulfosäuren des α -Naphthols.

Von P. Friedländer und R. Taussig.

Die Untersuchung mancher Sulfoderivate des α -Naphthols wird wesentlich dadurch erschwert, dass häufig geringe Verunreinigungen genügen, um die Krystallisationsfähigkeit aufzuheben und den äusseren Habitus gänzlich zu verändern. So wurden bislang krystallisirte Salze der technisch wichtigsten dieser Säuren, der 1,4- α -Naphtholsulfosäure, gar nicht erhalten, während dieselben in reinem Zustande zum Theil ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen besitzen. Wie die Verf. finden, kann man sich häufig mit Erfolg der Zinksalze dieser Säuren zu ihrer Reinigung bedienen, welche zwar in Wasser durchweg sehr

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 98.

⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 186.

leicht löslich sind, aber aus nicht zu verdünnten Lösungen mittelst überschüssiger syrupöser Chlorzinklösung in fester Form abgeschieden werden können. Die Verunreinigungen scheiden sich meist vor den Zinksalzen bei fractionirtem Ausfällen aus und werden durch Absaugen entfernt. Die Verf. beschreiben eingehender die 1,2- α -Naphtholmonosulfosäure, 1,3-Naphtholsulfosäure, 1,4-Naphtholsulfosäure, 1,5-Naphtholsulfosäure, 1,7-Naphtholmonosulfosäure, α -Naphthol-3,6-disulfosäure und α -Naphthol-2,4,7-trisulfosäure. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1456.) w

Ueber das Chelidinin.

Von Arthur Tyrer.

Das Chelidinin wurde theils aus der Wurzel von *Chel. majus* selbst dargestellt, theils von E. Merck bezogen. Beide Präparate krystallisirten aus heissem Alkohol in glasglänzenden, bei 135° schmelzenden Tafeln. Die s. Zt. von Heuschke und Selle angegebene Zusammensetzung $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ erwies sich als richtig. Chelidininhydrobromid $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HBr$ wurde erhalten durch Neutralisation einer alkoholischen Chelidininlösung mit wässriger Bromwasserstoffsäure. Es bildet farblose prismatische Krystalle. Chelidininphosphat $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot H_3PO_4$ schied sich als weisse krystallinische Masse aus beim Eintragen von Chelidinin in erwärmte Phosphorsäure und Verdunsten im Exsiccator. Monoacetyl-Chelidinin $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)NO_5$ wurde erhalten durch Kochen von Chelidinin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet es farblose, bei 158° schmelzende Blättchen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten das Hydrochlorat $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)NO_5 \cdot HCl$ in feinen, seidglänzenden Nadeln. Monobenzoyl-Chelidinin $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)NO_5$ wurde mit Benzoesäureanhydrid analog dem Acetylderivat erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr schwer löslichen, bei 212° schmelzenden glänzenden Krystallen. — Chelidonoxim $C_{20}H_{19}NO_4 \cdot N.OH$ wurde erhalten durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Chelidinin mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und einer entsprechenden Menge Natronlauge am Rückflusskühler. Es krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen, bei 145° schmelzenden Krystallen. (Apoth.-Ztg. 1897. 12, 442.) s

Ueber das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine.

Von L. Berend.

Die über die Zusammensetzung etc. der Alkaloide der gelben Lupine von verschiedenen Chemikern gemachten Angaben weichen von einander ab. Verf. hat deshalb eine eingehende Controlarbeit ausgeführt. Lupinin. Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$ übereinstimmend mit den Angaben Baumert's⁸⁾. Es schmilzt bei 67—68°. Auch die Angaben des letzteren hinsichtlich verschiedener Lupininsalze und bezüglich des optischen Verhaltens des Lupinins und seiner Salze fand Verf. correct. Durch Einwirkung von Brom auf Lupinin unter verschiedenen Bedingungen, auch unter Druck konnte weder eine Bromirung, noch eine Spaltung desselben erzielt werden. — Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$ soll nach Baumert entstehen, wenn salzsaures Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid nur soweit erhitzt wird, dass dabei Salzsäure nicht ausgetrieben wird. Durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff soll dann das Lupinin in Oxylupinin übergehen. Verf. konnte jedoch weder auf diese, noch auf mehrfach modificirte Weise das erwähnte Oxylupinin erhalten. Wie bereits Baumert nachgewiesen hat, enthält das Lupinin 2 Hydroxylgruppen. Verf. konnte dieselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lupinin durch Chlor ersetzen und gelangte so zum Dichlorolupinid $C_{21}H_{38}N_2Cl_2$. — Lupinidin. Die Untersuchung des Verf. beweist endgültig, dass das Lupinidin eine sauerstofffreie Base der empirischen Formel $C_8H_{15}N$ ist. Hierfür entschied auch die Bestimmung des Moleculargewichtes nach dem Raoult'schen Verfahren, während das eigenthümliche Verhalten des Lupinidins, ein einfach jodwasserstoffsaures Salz $C_8H_{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$ und ein basisches Salz $(C_8H_{15}N)_2 \cdot HJ$ zu bilden, die Vermuthung nahe legte, es komme dem Lupinidin die doppelte Molecularformel $C_{16}H_{30}N_2$ zu. Dieselbe empirische Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ kommt auch dem Paraconiin, sowie den verschiedenen Coniceinen zu. Das Lupinidin scheint jedoch mit keiner dieser Basen identisch zu sein. (Arch. Pharm. 1897. 235, 262.) s

Untersuchungen über das Thebain. Von M. Freund. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1357.)

Zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen. Von A. Hantzsch und F. M. Perkin. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1394.)

Notiz über einige Derivate der *p*-Oxybenzoesäure und Anissäure. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1476.)

Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone. Von L. Claisen. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1480.)

Ueber das Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali. Von J. Welt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1493.)

Ueber α_1 -Diphenyl-Pyridin und -Piperidin. Von C. Paal und C. Demeler. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1499.)

Ueber disubstituirte Amidoacetate und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Cholins. Von R. Stoermer und Fr. Prall. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1504.)

Ueber die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glykokoll bzw. Benzylamin andererseits. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1527.)

Ueber Semicarbazone cyclischer Ketone. Von N. Zelinsky. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1541.)

Die Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen auf Maleinsäureanhydrid. Von Fr. L. Dunlap und Isaac Phelps. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 492.)

Ueber die isomeren Chloride der *p*-Nitro-*o* sulfobenzoësäure. Von Ira Remsen und G. W. Gray. (Amer. Chem. Journ. 1897. 19, 496.)

Ueber die Kohlenhydratgruppe im Eiweissmolecul. Von N. P. Krawkow. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawinga 1897. 7, 253.)

4. Analytische Chemie.

Verbrennungsschiffchen mit Abtheilungen.

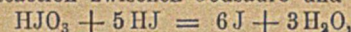
Von E. Murmann.

Um bei Verbrennungen von verhältnissmässig leicht schmelzenden Körpern das Zusammenfliessen und die plötzliche Zersetzung der ganzen Substanz zu verhindern, hat Verf. Verbrennungsschiffchen construirt, welche durch Querwände in 10 Abtheilungen getheilt sind. Beim Schmelzen muss hier jeder Theil in der Abtheilung bleiben, in welcher er sich befand. Die Verbrennung tritt auch nur bei einem kleinen Theile der Substanz auf einmal ein, sogar bei verpuffenden Körpern wie Pikrinsäure, und verläuft deshalb ganz unschädlich. Bei der Verbrennung von sehr leicht entzündlichen und brisanten Körpern muss man aber auch bei der Anwendung der neuen Verbrennungsschiffchen eine träge Substanz hinzusetzen; jedoch geht die Zersetzung ohne Beaufsichtigung ruhig von Statten. (Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 380.) st

Die Anwendung der Jodsäure bei der Analyse von Jodiden.

Von F. A. Gooch und C. F. Walker.

Die bekannte Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff,



ist unlängst von Riegler⁹⁾ zur quantitativen Bestimmung von Jodiden angewendet worden. Das durch Zusatz eines bekannten Ueberschusses von Jodsäure zur Jodidlösung frei gewordene Jod wird durch Petroleumäther entfernt und die überschüssige Jodsäure mit Natriumthiosulfat titrirt. Die Verf. suchten nun die Anwendungsfähigkeit der Reaction näher zu bestimmen und eine directe Methode zur quantitativen Bestimmung von Jodiden zu finden, beruhend auf der Einwirkung von Jodsäure oder eines Jodates und freier Schwefelsäure, Neutralisation der Lösung mit einem sauren Carbonat und Titration des freien Jods durch arsenige Säure. Fünf Sechstel des so gefundenen Jods müssen dann dem zu bestimmenden Jodid entstammen. Die Versuche haben nun ergeben, dass unter Einhaltung gewisser Bedingungen dieses einfache Verfahren zufriedenstellende Resultate liefert, sofern man die Bestimmung von Jod auf Jodidlösungen beschränkt, die frei sind von bemerkenswerthen Mengen von Chloriden oder Bromiden. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 421.) w

Quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure.

Von B. Grützner.

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrite bzw. der freien salpetrigen Säure dient das Verhalten dieser Säure gegen Chlorsäure. Setzt man zu einer verdünnten Nitritlösung Kaliumchlorat und Silbernitratlösung, so erfolgt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Ausscheidung von Chlorsilber nach folgenden Gleichungen: $3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$; $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$. Maassanalytisch verfährt man folgendermaassen: 0,1—0,2 g des Nitrits werden in ca. 500 ccm Wasser gelöst, mit etwa 0,5 g chloridfreiem Kaliumchlorat und einer abgemessenen Menge $\frac{n}{10}$ -Silberlösung versetzt und mit Salpetersäure stark angesäuert. Das Gemisch bleibt unter zeitweiligem Umschütteln einige Minuten in verschlossener Flasche sich selbst überlassen. Dann wird der Ueberschuss der Silberlösung mit $\frac{n}{10}$ -Kochsalzlösung zurücktitrirt. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat ist gleich 0,0142 g HNO_2 oder 0,0114 g N_2O_4 .

Bestimmung der Untersalpetersäure in der rauchenden Salpetersäure. Die rothe rauchende Salpetersäure ist eine Lösung von N_2O_4 in starker Salpetersäure. Es wird auch hier die salpetrige Säure bestimmt, in welche das Stickstoffdetroxyd beim Verdünnen der Säure mit Wasser übergeht. Es ist darauf zu achten, dass die Säure in sehr viel bewegtes, kaltes Wasser eingegossen wird (5 ccm Säure auf etwa $\frac{3}{4}$ l Wasser); tritt nämlich beim Mischen selbst nur geringe Erwärmung ein, so wird reichlich Stickoxyd entwickelt. Es wird dann titrirt wie oben. Die Umsetzung verläuft nach den Gleichungen: $3N_2O_4 + 3H_2O = 3HNO_3 + 3HNO_2$; $3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$; $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$. 3 Mol. N_2O_4 entsprechen somit 1 Mol. $AgNO_3$; 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung ist demnach gleich 0,0276 g N_2O_4 . (Arch. Pharm. 1897. 235, 241.) s

Die Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl.

Von Leopold Schneider.

Die Bestimmung des Phosphors nach der Molybdänmethode hat viele Abänderungen erfahren. Die Versuche, die Zeit abzukürzen, sind

⁸⁾ Habilitationsschrift, Halle 1881.

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 219.

der Richtigkeit der Resultate wenig förderlich gewesen. Verf. hat daher die verschiedenen Methoden der Phosphorbestimmung in den einzelnen Phasen der Ausführung einer eingehenden Prüfung unterworfen. Die Auflösung der Stahlspähne geschieht in Salpetersäure. Verf. hat ermittelt, dass Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht ebenso stark oxydierend wirkt, wie solche von 1,4, dass aber die Salpetersäure allein nicht allen Phosphor oxydirt. Chamäleon verursacht eine weitere Oxydation schon in der Kälte, vollständig jedoch erst in der Kochhitze. Chamäleon ist in Bezug auf seinen Wirkungswerth das geeignetste Oxydationsmittel. Das entstehende Mangansuperoxyd wird durch vorsichtige Zugabe von Oxalsäure oder auch durch Eisenvitriol oder Weinsäure in Lösung gebracht. Die Fällung, die vollständig und schnell verlaufen soll, ist abhängig von der Menge der gelösten Molybdänsäure, dem Gehalte an Salpetersäure und dem Zusatze von Ammonnitrat. Bei Fällungen in der Kälte soll man nicht Lösungen unter 2 Proc. Molybdänsäure nehmen und zur Vorsicht 24 Stunden stehen lassen; bei einem Gehalte von 4 Proc. kann die Fällung in kürzerer Zeit ausgeführt werden. Schwankungen im Salpetersäuregehalt (7—30 Proc.) sind ohne wesentlichen Einfluss. Bei zu geringem Gehalte an salpetersaurem Ammon erhält man zu wenig Niederschlag. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit einer 3-proc. Salpetersäure und 10-proc. Ammonnitratlösung gewaschen. Die Bestimmung des Niederschlages geschieht durch Lösen in Ammoniak und Eindampfen im Porzellantiegel auf einer erhitzten Asbestplatte $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Der Niederschlag hat die Formel: $12\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4(\text{NH}_3)_2$ mit einem Gehalte von 1,65 Proc. Phosphor, was der von Finkner empirisch gefundenen Zahl sehr nahe kommt. Die Titration der Molybdänsäure ist nicht genügend bearbeitet. v. d. Pfordten reducirt die salzsaure Lösung mit Zink und titrirt unter Zusatz von Schwefelsäure und Mangansulfat mit Chamäleon, um das Molybdänsesquioxid wieder zu Molybdänsäure zu oxydiren. Die Titration blieb fehlerhaft. Die Erklärungen zeigten viele Widersprüche, welche Verf. aufklärt, indem er zeigt, dass zwar Molybdänsäure vollkommen zu Molybdänsesquioxid reducirt wird, dass dieses aber durch den Sauerstoff der Luft leicht wieder oxydirt werde. Die Titration unter verschiedenen Bedingungen bleibt ungenau, ebenso die jodometrische Titration. Die Behauptung, dass gelöste Kieselsäure auf Molybdänlösungen wirke wie Flüssigkeiten, welche Spuren Phosphor enthalten, widerlegt der Verf. aufs Neue. Arsensäure giebt unter bestimmten Verhältnissen mit Molybdänsäurelösung einen gelben Niederschlag von Arsenmolybdat, jedenfalls fällt in Arsenlösungen mit dem Phosphorniederschlag immer ein Theil Arsen mit. Titansäure, Kieselsäure, Wolframsäure geben keine Fällungen mit Molybdatlösungen, bei Wolframlösungen ist jedoch zu beachten, dass die Wolframsäurefällung erst nach 24 Std. beendet ist. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1897. 45, 326, 344.) *nn*

Die Trennung des Tellurs vom Antimon.

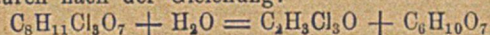
Von W. Muthmann und E. Schröder.

Das Verfahren der Verf. beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und der Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in mässig concentrirter Salzsäure. Leitet man in eine Tellurdioxyd enthaltende salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff, so wird schliesslich eine schwarze Fällung erhalten, die lediglich ein mechanisches Gemenge von Tellur und Schwefel ist. Das Tellur ist nun in einer Salzsäure, deren Gehalt an HCl 20 Proc. nicht übersteigt, völlig unlöslich, während sich Antimonsulfid leicht auflöst. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde an Mischungen von Antimonoxyd und Tellurdioxyd wie folgt erprobt: Die mit Weinsäure versetzte salzsaure Lösung der beiden Oxyde wird durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkaliumlösung in der Wärme digerirt; es geht alles in Lösung, das Tellur als Sulfotellurit. Die Lösung, welche nicht zuviel überschüssiges Schwefelkalium enthalten darf, wird nun unter Umrühren in heisse 20-proc. Salzsäure, die ebenfalls Weinsäure enthält, gegossen und digerirt, bis der Niederschlag flockig geworden ist und sich völlig abgesetzt hat. Man filtrirt, wäscht zunächst mit heisser Salzsäure, dann mit weinsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält, worauf die so getrennten Metalle nach den üblichen Methoden ermittelt werden. Den Tellur und Schwefel enthaltenden Niederschlag muss man in rauchender Salpetersäure lösen und das Tellur als Metall oder als Dioxyd wägen. — Das Verfahren liefert befriedigende und jedenfalls bessere Resultate als die bisher benutzten Methoden. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 432.) *w*

Nachweis von Chloralhydrat im Harn.

Von V. Kulisch.

Nach dem Einnehmen von Chloralhydrat besitzt der Harn die Eigenschaft, links zu polarisiren und Fehling'sche Lösung, nicht aber alkalische Wismuthlösung zu reduciren. Es rührt dies von der entstandenen Urochloralsäure $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_7$ her. Zum Nachweise giebt Verf. ein Verfahren an, welches darauf beruht, dass die Urochloralsäure beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nach der Gleichung:



in Trichloräthylalkohol und Glykuronsäure gespalten wird, und dass letztere beim Destilliren in Furfurol übergeht und solches im Destillate leicht erkannt werden kann. Die innerhalb 24 Stunden gesammelte Harnmenge

wird auf ein kleines Volumen eingedunstet, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 100 ccm Aetheralkohol (2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol) ausgeschüttelt. Dann wird der Aetheralkohol abdestillirt und der Rückstand mit 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 der Destillation unterworfen, bis etwa $\frac{3}{4}$ übergegangen sind. Schüttelt man das Destillat gut durch, so wird bei Anwesenheit von Furfurol ein mit einer Lösung von Xylidin bezw. Anilin in 50-proc. Essigsäure benetzter Papierstreifen stark roth gefärbt. (Pharm. Post 1897. 30, 303.) *s*

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Kynurensäure.

Von Achille Capaldi.

Verf. prüft zunächst die zur Bestimmung der Kynurensäure von Schmiedeberg-Schultzen und von Jaffé vorgeschlagenen Methoden. Die erhaltenen Resultate sprechen für die Brauchbarkeit beider Methoden, indessen war die gewonnene Kynurensäure stets dunkel gefärbt, sodass Verf. folgende Methode vorschlägt: Der Harn wird mit 50 Proc. einer 10-proc. Chlorbaryumlösung, die 5 Proc. concentrirtes Ammoniak enthält, vermischt, das Filtrat bis auf $\frac{1}{3}$ der benutzten Harnmenge eingedampft und mit 4 Proc. concentrirter Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird nach 16—24 Stunden abfiltrirt, mit 1-proc. Salzsäure ausgewaschen, in ein Becherglas gespritzt und in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des freien Ammoniaks erwärmt, filtrirt und wieder mit 4 Proc. concentrirter Salzsäure versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wird nach etwa 6 Stunden durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit 1-proc. Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Diese Methode liefert gute Zahlen, und die so gewonnene Kynurensäure ist rein. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 92.) *ω*

β -Naphthalinsulfosäure als Reagens auf Eiweiss, Albumosen und Peptone.

Von E. Riegler.

Statt Asaprol¹⁰⁾ eignet sich auch vorzüglich β -Naphthalinsulfosäure, wobei Ansäuern der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht nöthig ist. Man löst 10 g β -Naphthalinsulfosäure in 200 ccm Wasser. Die filtrirte Lösung ist unbegrenzt haltbar. Man giebt 5—6 ccm der betr. Flüssigkeit, z. B. Harn, in ein Reagensglas und versetzt mit 20—30 Tropfen der Lösung. 1 Th. Albumin in 40000 Th. Wasser giebt noch eine deutliche Trübung. Beim Erwärmen wird der Albuminniederschlag nicht gelöst. Albumosen und Peptone verschwinden beim Erwärmen und erscheinen nach dem Erkalten wieder. Bei der quantitativen Prüfung mittelst des Albuminometers¹¹⁾ füllt man bis zur Marke A mit obiger β -Naphthalinsulfosäurelösung und verfährt, wie l. c. gesagt ist. (Pharm. Central-H. 1897. 38, 379.) *s*

Die spectroscopische Blutuntersuchung.

Von L. Lewin.

Aus der mit einer ausführlichen Tafel der Blutspectra versehenen Arbeit ergiebt sich, dass die volle Beherrschung der spectroscopischen Blutuntersuchung für forensische Zwecke für jeden Untersucher unentbehrlich ist. Wo die chemische Reaction und das Mikroskop im Stiche lassen, da giebt das Spectroskop noch zuverlässige Aufschlüsse. (Arch. Pharm. 1897. 235, 245.) *s*

Zur Ermittlung der Verfälschungen des Sumachs.

Von M. Spica.

Eine Ursache des Verfalles der unlängst in Sicilien blühenden Sumachindustrie liegt in den vielfach geübten Verfälschungen der Waare. Der Sumach wird gewöhnlich mit den Blättern des Tamarix africana (sicil. bruca) oder des Pistacia lentiscus (sicil. stinco) verfälscht. Den von dem oberen Agriculturverwaltungsamt an die italienischen landwirthschaftlichen Stationen ergangenen Aufforderungen folgend, hat der Verf., um die Verfälschungen dieser Waare zu ermitteln, die folgende Methode ausgearbeitet. Wird eine Sumachabkochung mit Bleiessig und Kaliumhydratlösung versetzt und dann die Mischung concentrirt, so erhält man eine braun-röthlich gefärbte Flüssigkeit, welche nach Verdünnung mit Wasser eine weinrothe Farbe annimmt. Da die Intensität der Färbung der Menge des Sumachs proportional ist, und die Abkochungen der Blätter der genannten, zu Verfälschungen angewendeten Pflanzen diese Färbung nicht geben, so kann dies zur Erkennung der Verfälschungen und zur Bestimmung der Menge der zugesetzten fremden Substanzen auf colorimetrischem Wege benutzt werden. 5 g des Sumachmusters werden während einer halben Stunde mit $\frac{1}{2}$ l Wasser gekocht; nach dem Erkalten wird das ursprüngliche Volumen durch Wasser wieder hergestellt und die Flüssigkeit filtrirt. 25 ccm des Filtrats werden in einem Kölbchen mit 5 ccm Bleiessig vom spec. Gew. 1,184 (T. 15°) (welcher 250 g basisches Acetat in 1 l enthält) und 15 ccm Kaliumhydratlösung (spec. Gew. 1,155) versetzt, die Mischung geschüttelt und dann gekocht, bis das Volumen auf 15 ccm verringert ist. Die so erhaltene concentrirte, röthlich braune Flüssigkeit ist bei reinem Sumach fast ganz klar. Die Anwesenheit eines unlöslichen Niederschlages spricht schon für eine Unreinigkeit oder Verfälschung. In jedem Falle wird die Flüssigkeit in einen 250 ccm fassenden Kolben gegossen, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und dann filtrirt. Die

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 157. ¹¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 157.

Menge der etwa im Sumach vorhandenen Unreinigkeiten wird gemessen nach der Intensität der Färbung. Bei reinem Sumach ist diese gleich mit der einer Lösung von 0,15 g Safranin in 1 l destillirtem Wasser. Zur Vergleichung kann daher eine solche Lösung dienen oder auch die Flüssigkeit, die man nach dieser Methode aus einem unzweifelhaft echten Sumach erhält. Die Farbenintensität wird im Duboscq'schen Colorimeter gemessen. Aus der Menge Wasser, welche der Vergleichslösung binzuzufügt werden muss, damit dieselbe die gleiche Färbung hat, wie die aus der Probe erhaltene Flüssigkeit, wird leicht die Menge der zur Verfälschung zugefügten fremden Blätter berechnet. Der Verf. hat auch den Stickstoff und die Asche in Sumach, Tamarix und Pistacia bestimmt und Folgendes gefunden: Die Menge des Stickstoffs schwankt

für Sumach von 0,87 bis 0,98 Proc.; im Mittel 0,912 Proc.

„ Tamarix „ 1,48 „ 1,99 „ „ 1,769 „

„ Pistacia „ 1,47 „ 2,01 „ „ 1,634 „

Die Aschenmenge ist fast dieselbe für Sumach wie für Pistacia (6,60 bezw. 5,40 Proc.), viel grösser aber für Tamarix (12,40 Proc.). (Gazz. chim. ital. 1897. 27, 349.) §

Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns. Von F. A. Gooch. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 14, 317.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber eine abnorm zusammengesetzte, unverfälschte Vollmilch und die Wichtigkeit der Entnahme der Stallprobe.

Von H. Weller.

Bei der Entnahme von Stallprobenmilch wurde die Beobachtung gemacht, dass die Morgens und Abends einwandfrei entnommenen Milchproben ganz verschiedene Zusammensetzung hatten, und zwar blieb die Morgenmilch bezüglich ihres Fettgehaltes beträchtlich hinter der Abendmilch zurück.

Fettgehalt in Proc.

	Morgenmilch.	Abendmilch.
Am 20. December 1896	2,19	3,83
„ 21. „ 1896	1,39	—
„ 17. Januar 1897	5,40	—

Hieraus ist ersichtlich, dass die Morgenmilch erst in einer Zeit von ca. 4 Wochen ihre normale Zusammensetzung erreichte. Nach dem Verf. sollte man, falls zweifelhafte Milchproben zur Beurtheilung vorliegen, äusserst vorsichtig in der Entnahme der Stallprobe sein, d. h. womöglich zu mehreren Tageszeiten Stallproben entnehmen. (Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1897. 4, 155.) st

Nachweis von Chromaten in der Milch.

Von G. Guerin.

Man versetzt 5—10 ccm der Milch zunächst mit 2 Tropfen einer 1-proc. Kupfersulfatlösung und weiter mit 2—3 Tropfen frisch bereiteter Guajakinctur. Reine Milch nimmt nur eine grünliche, an Intensität nicht zunehmende Färbung an, wogegen Milch mit nur 1 cg Chromat in 1 l eine intensiv himmelblaue Färbung erhält, die nach einigen Minuten ihr Maximum erreicht. — Für eingehendere Prüfung giebt man 50—100 ccm Milch in einen Dialysator, (an dessen Stelle eine mit Pergamentpapier überbundene weithalsige Flasche mit abgesprengtem Boden treten kann) und taucht das untere Ende desselben 2—3 cm weit in 25—30 ccm Wasser. Reine Milch ertheilt dem letzteren auch nach 12 Stunden keine Färbung, während das Wasser durch Milch mit 5 cg Kaliumchromat in 1 l eine gelbliche Färbung erhält. Mit einem Theile des gefärbten Wassers stellt man die Prüfung mit Guajakinctur an, und einen weiteren Theil versetzt man mit 5 bis 10 Proc. Essigsäure und hinreichend Magnesiumpulver, um eine lebhaft Wasserstoffentwicklung hervorzurufen. Nach Beendigung derselben ist die klare Flüssigkeit entfärbt, wenn wenig Chromat zugegen war, dagegen schwach grünlich bei Anwesenheit von mehr Chromat. An der Luft färbt sich die mit Essigsäure und Magnesium behandelte Flüssigkeit in einigen Stunden schön rosaviolett, wenn nur wenige cg Chromat in 1 l zugegen sind. — Die obigen Reactionen treten nur ein, so lange das Chrom noch in Form von Chromat vorhanden ist, nicht aber, wenn bereits Reduction zu Chromoxyd stattfand. In letzterem Falle übt das Chrom aber auch keine antiseptische Wirkung mehr aus, und es tritt als nächste Folge hiervon die Coagulation der Milch ein. (Bull. commerc. 1897. 25, 273.) w

Ueber die Bestimmung des Coffeins im Kaffee und Thee.

Von A. Juckenack und A. Hilger.

Das Verfahren der Verf., welches bereits früher kurz mitgeteilt wurde¹²⁾, besteht im Wesentlichen darin, dass der im wässerigen Kaffeeauszuge enthaltene Farbstoff, sowie das Fett durch Aluminiumhydroxyd in statu nascendi entzogen werden, während die aus dem angewandten Aluminiumacetat frei werdende Essigsäure die beim Rösten des Kaffees entstandenen basischen Körper bindet, sodass dieselben von dem verwendeten Tetrachlorkohlenstoff nicht aufgenommen werden. Auf das Coffein ist die Essigsäure ohne Einfluss; denn das sich bildende essigsäure Coffein zersetzt sich sehr leicht beim Trocknen. Vergleichende Untersuchungen, welche mit ein und demselben Kaffee nach dem Ver-

fahren von Hilger und denjenigen von Trillich, sowie Forster durchgeführt wurden, ergaben bei Rohkaffee ziemlich übereinstimmende Zahlen, bei dem gebrannten Producte wurden nach Hilger derselbe Coffeingehalt, nach den beiden anderen Methoden jedoch beträchtlich höhere Coffeinmengen gefunden. Die Ursachen dieser höheren Werthe sind darauf zurückzuführen, dass die basischen stickstoffhaltigen Rohproducte und bei Forster auch theilweise Fett von dem Lösungsmittel aufgenommen wurden. (Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1897. 4, 145.) st

6. Agricultur-Chemie.

Erhaltung des Stickstoffs, sowie die Umsetzungen der verschiedenen Stickstoffformen im Stalldünger.

Von W. Schneidewind.

Verf. beantwortet zunächst die Frage: Geht der Stickstoff vorzugsweise als Ammoniak oder als elementarer Stickstoff verloren? Ueberall da in der Praxis, wo man für die Erhaltung des Stickstoffs nichts thut, werden die Verluste, welche durch Verdunsten von Ammoniak entstehen, grösser sein als die Verluste an elementarem Stickstoff; es giebt aber auch Fälle, wo die letzteren die ersteren überflügeln können. Nennenswerthe Verluste an elementarem Stickstoff traten erst da auf, wo Salpeterbildung stattgefunden hat, also beim längeren Lagern des Mistes auf der Düngerstätte und im Ackerboden. Die Verflüchtigung von Ammoniak und die Verluste an elementarem Stickstoff finden neben einander statt, wenn Ammoniak und Salpeterstickstoff nebeneinander vorhanden sind. Die Ammoniakverluste sind am grössten beim lockeren und trockenen Dünger, die Salpeterverluste werden umgekehrt durch Wasserzufuhr gesteigert, so dass feuchter Dünger stets mehr Salpeter zersetzt als trockener. Beim längeren Lagern des Düngers geht die Wirkung der salpeterzerstörenden Bakterien zurück, so dass ältere Dünger weniger Salpeter zersetzen als frische. Die Bakterien können aber wieder zur Wirksamkeit kommen, wenn günstigere Bedingungen für ihre Entwicklung geschaffen werden. Mit Steigerung der Stallmistgaben wird auch die Salpetergährung gesteigert. Durch die salpeterzersetzenden Bakterien wird, wenn dieselben durch die Bodenbakterien nicht vernichtet werden, ein Theil des Salpeters dadurch unwirksam, dass elementarer Stickstoff entweicht, ein anderer Theil dadurch, dass Eiweissstickstoff gebildet wird.

Hinsichtlich der Conservierungsfrage ist die mechanische Behandlung des Stallmistes am wichtigsten. Alle Conservierungsmittel wirken nur dann vollständig, wenn sie in grösseren Mengen angewendet werden. Die Schwefelsäure conservirt vollständig, wenn sie eine dauernd saure Reaction hervorruft; geringe Zusätze zu stark alkalischem Mist können die Verluste erhöhen. Bei dauernd saurer Reaction bleibt der Stickstoff, welcher in schnell wirksamer Form vorhanden ist, als solcher erhalten. Ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure conservirt nicht nur diesen Stickstoff, er vermag sogar einen grossen Theil des Eiweissstickstoffes in Ammoniak umzuwandeln. Zur Conservierung eines ganz frischen Düngers sind viel geringere Schwefelsäuremengen nöthig als beim älteren. Dem Aetzkalk ist eine conservirende Wirkung nicht abzuspochen, er hemmt die auftretenden Gährungen und schützt das gebildete Ammoniak theilweise vor Verflüchtigung, dadurch dass er indirect dasselbe in Salpeter und Eiweiss umsetzt. Kohlensäurer Kalk und kohlensaures Natron äusserten eine recht gute Wirkung. Beide hatten eine starke Salpeterbildung hervorgerufen, ohne dass ein erheblicher Verlust an schnell wirksamem Stickstoff stattgefunden hatte. Vielleicht wirkt der kohlensaure Kalk noch besser in Form von Mergel und in Verbindung mit Torf. Da conservirter Dünger nicht immer seiner chemischen Zusammensetzung entsprechend wirkt, so muss sich an einen Conservierungsversuch immer ein Vegetationsversuch anschliessen. (Journ. Landwirthsch. 1897. 45, 173.) ω

Ueber die Menge des Stickstoffs, welche der Klee in verschiedene Ackerböden einführt.

Von N. Passerini.

Einige Kästen wurden mit verschiedenen, mehr oder weniger kalkreichen Erdarten gefüllt und dann mit Klee besät. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, dass bei kalkarmen Erdarten eine Verminderung des Stickstoffs erkennbar ist. Nur in kalkreichen Erdarten bewirkt der Klee (*Trifolium pratense*) eine Erhöhung der Menge des Stickstoffs. (Riforma chimica 1897. 1, 120.) §

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Grenze der wirksamen

Verdünnung von Nährstoffen bei Algen und Pilzen.

Von Th. Bokorny.

Verf. stellte zunächst einige Versuche mit Stoffen an, welche leicht in den Zellen nachgewiesen werden können, ohne unter gewöhnlichen Verhältnissen Nährstoffe zu sein. Mesocarpus- und Spirogyraalgen wurden in Lösungen von Fuchsin und Jodviolett gebracht. War die Verdünnung 1:100000, so färbten sich die Zellen durch Speicherung des Farbstoffs sehr stark, erwiesen sich aber als abgestorben. Betrug die Verdünnung

¹²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 77.

1:100000, so lebten sie weiter, wurden aber nur in dem einen Falle und auch nur zum Theil gefärbt. Als ein Stoff, der selbst in 0,01-proc. Lösung binnen wenigen Minuten in lebende Zellen eindringt und darin eine deutliche Reaction erzeugt, ohne sie zu tödten, erwies sich das Coffein. In der Natur werden den Pflanzen, besonders den niederen und in Wasser lebenden, die gewöhnlichen Nährstoffe gewiss oft in ähnlichen Verdünnungen geboten, und Verf. fragt sich nun, wie hoch sich diese Verdünnung steigern kann, ohne unwirksam zu werden. Zur Unwirksamkeit führen kann einmal ein zu langsames Eindringen, dann aber auch ein zu grosser Bedarf der lebenden Zellen an dem betreffenden Nährstoff. Pflanzen, welche rasch wachsen und also viel verbrauchen, können darum in einer hochverdünnten Lösung eines Nährstoffs nicht mehr fortkommen, während andere darin noch sehr gut gedeihen. Verf. stellt sich Lösungen von Monokaliumphosphat + Magnesiumsulfat + Calciumnitrat her, die auf 100 000, 20 000 und 10 000 Th. Wasser je 1 Th. Salzmischung enthalten, und setzt wieder die oben genannten Algen darin ein. Es zeigte sich, dass die Verdünnung in allen Fällen nicht zu weit getrieben war, um noch ernährend zu wirken. In Controlversuchen mit destillirtem Wasser gingen die Pflanzen schnell zu Grunde. Es zeigte sich aber auch eine interessante Nebenerscheinung. Während die Cultur in der Lösung 1:100 000 sich intact erhielt, zeigten die beiden anderen schnell Bakterientrübungen, und es wird daraus gefolgert, dass Bakterien einen grösseren Mineralstoffbedarf als Algen haben. Dieser Thatsache wird dann weiter nachgegangen und durch Ausprobieren einer Anzahl anderer, auch organischer Nährstoffe gefunden, dass für die Entscheidung der Frage, bei welchem Verdünnungsgrade Unwirksamkeit eintritt, es auch nicht gleichgültig ist, welche Stoffe man in Betracht zieht. (Biolog. Centralbl. 1897. 17, 417.)

Ueber den Jodgehalt einiger Algenarten.

Von Eschle.

Nach Auffindung des Jodothyris durch E. Baumann drängte sich dem Verf. die Vermuthung auf, dass die Seepflanzen, deren Gehalt an Jod festgestellt ist, dieses Element wohl in einer dem Jodothyris entsprechenden oder ähnlichen Verbindung enthalten dürften. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben sicher, dass der *Fucus vesiculosus* eine organische Jodverbindung enthält, welche sowohl in Alkohol wie in Wasser löslich ist. Aus der getrockneten, nicht aufgeweichten Pflanze gehen nur kleine Mengen in den Alkohol über, so dass die alkoholischen Extracte nur den kleineren Theil der organischen Jodverbindung enthalten. Auch in der *Laminaria digitata* ist das Jod fast ausschliesslich in organischer Verbindung vorhanden; über die Natur derselben vermag Verf. bis jetzt noch nichts anzugeben. Für die *Laminaria* scheinen mehrere verschiedenartige organische Jodverbindungen in Betracht zu kommen: a) solche, welche je ihrer Natur nach in Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnte Alkalien oder verdünnte Säuren bezw. in mehrere dieser Lösungsmittel übergehen; b) solche, welche in diesen Substanzen unlöslich sind. Die letzteren bilden die grössere Menge. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 30.)

Wirkung von Jod auf die Eiweissstoffe.

Von E. Lépinos.

Die Halogenproteide Blum's und das Jodalbunin Renault's sind nach dem Verf. complexe und in ihrer Zusammensetzung schwankende Präparate. Behufs Gewinnung constant zusammengesetzter Verbindungen liess Verf. wässrige Jodlösung in der Kälte auf Eiweisskörper einwirken und zwar zunächst auf Casein. Milch wurde mit soviel Jodlösung versetzt, dass nach 24-stündigem Stehen eben freies Jod mittelst Chloroform constatirt werden konnte, und das gleiche Volumen Wasser und wenig Essigsäure zugefügt. Das gelbbraune Coagulum wurde sorgfältig mit Wasser decantirt, dann in Wasser vertheilt und mit verdünnter Natronlösung behandelt, worauf man aus der filtrirten Lösung des Caseinats das jodirte Casein wieder mit Essigsäure fällte. Dieses Lösen und Fällen wurde mehrmals wiederholt. Nachdem sodann noch mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen war, resultirte ein absolut reines, aschenfreies Product von constanter Zusammensetzung, welches Jod chemisch im Molecul gebunden enthält. Der Jodgehalt beträgt 21,60 Proc., der Stickstoffgehalt 14,15 Proc. Das Jodcasein ist ein amorphes, gelbliches, geschmackloses Pulver, das sich leicht in Alkalien und deren Carbonaten, nicht aber in Wasser, Alkohol und Aether löst. Es dürfte therapeutisch verwertbar sein an Stelle von Thyrojojin und anderen jodhaltigen Stoffen. Auch ist es vollkommen assimilirbar; bei der künstlichen Verdauung mittelst sauren Pepsins oder Pankreatins in alkalischer Lösung geht das Jod mit den Peptonen in Lösung. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 5, 561.)

Zur Kenntniss der Kynurensäure.

Von Achille Capaldi.

Verf. stellte Untersuchungen über die Herkunft und die Art der Entstehung der Kynurensäure an. Die aromatische Natur der Säure legte den Gedanken nahe, ihre Entstehung gleich der Bildung der anderen aromatischen Substanzen des Harnes in den Darm zu verlegen und auf die Zersetzung des Eiweiss durch Bakterien zurückzuführen. Weder die Untersuchungen Anderer, noch die des Verf. geben irgend welche

Anhaltspunkte dafür, dass Bakterien bei der Bildung der Kynurensäure eine Rolle spielen. Es war ferner zu prüfen, ob sie vielleicht durch die Einwirkung des Secrets des Hundepankreas auf Eiweiss entsteht; auch dies war nicht der Fall. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass die Kynurensäure nicht im Darm gebildet wird, mindestens stellt er eine solche Annahme als höchst unwahrscheinlich hin. Von den Fäulnisbakterien wird die Kynurensäure nicht verändert. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 87.)

Ueber Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure und deren Verhalten im Thierkörper.

Von Jörgen Eitzen Thesen.

Die Phenylglycin-o-carbonsäure bildet beim Schmelzen mit Kali Indoxylkali, aus welchem Verf. indoxylschwefelsaures Kalium herstellte. Ferner schmolz er Phenylglycincarbonensäure mit Kaliumhydrat zusammen und behandelte die Schmelze mit Benzylchlorid; er erhielt auf diese Weise das Indoxylidibenzyl. Verf. untersuchte nun die Wirkungen der Phenylglycincarbonensäure auf den thierischen Organismus, besonders der Leichtigkeit wegen, mit welcher man im Laboratorium daraus Indoxyl erhalten kann. Diese Versuche zeigten aber mit Bestimmtheit, dass diese Umsetzung im Organismus nicht vor sich geht, weder bei Hunden noch bei Kaninchen. Der Harn enthielt weder Eiweiss noch Zucker, wohl aber unveränderte Phenylglycincarbonensäure. Phenylglycin verhält sich im thierischen Organismus ganz anders und wirkt sowohl beim Hunde wie Kaninchen stark giftig. Eiweiss und Zucker kommen im Harn nicht vor. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 23.)

Ueber das sogenannte Thrombosin Lillienfeld's.

Von C. D. Cramer.

Nach Lillienfeld entsteht bei der Gerinnung des Blutes aus dem Fibrinogen eine neue, von ihm Thrombosin genannte Substanz, welche, mit Kalk sich verbindend, Fibrin bildet. Verf. hat eingehende Untersuchungen über das Fibrinogen und das Thrombosin angestellt, erstens mit Hilfe der Elementaranalyse und zweitens durch Bestimmung des Drehungsvermögens, und unzweifelhaft ermittelt, dass das von Lillienfeld sogenannte „Thrombosin“ nichts Anderes ist als Fibrinogen, und dass das Auffinden einer in salzarmen und schwach alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen Fibrinogenkalkverbindung Lillienfeld unrichtigerweise dazu gebracht hat, dieselbe mit Fibrin zu identificiren. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 74.)

Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Jodothyris.

Von Zoltan v. Vamossy und Bernhard Vas.

Die Verf. haben durch eingehende Untersuchungen festgestellt, dass Jodothyris als solches directe acute Wirkungen weder auf das Nervensystem, noch auf das Herz, das Blut oder das Gefässsystem ausübt. Die unangenehmen, zuweilen sogar bedrohlichen Nebenerscheinungen, welche bei der älteren Schilddrüsen-therapie beobachtet wurden, sind also auf andere Bestandtheile der Schilddrüse oder auf Verunreinigungen zurückzuführen. Andererseits haben auch die Verf. sich überzeugen können, dass Jodothyris die spezifische Wirkung der Drüsensubstanz ausübt; dieselbe kann also nur indirect, durch Veränderung des Stoffwechsels, zu Stande kommen. (Münch. medic. Wochenschr. 1897. 44, 667.)

Die Zuckerprobe in diabetischem Urin.

Von H. P. Madsen.

Das spec. Gewicht giebt kein zuverlässiges Resultat, indem die Zuckermenge bei demselben spec. Gewichte variiren kann. Enthält der Urin Eiweisskörper, so müssen dieselben entfernt werden, bevor man die Zuckermenge bestimmt. Um Eiweisskörper zu constatiren, benutzt man eine wässrige Lösung von Asaprol (β -Naphthol-Calcium) 1:10; dazu wird 1 ccm Salzsäure gesetzt und filtrirt. Setzt man 10 Tropfen dieser Flüssigkeit zu 4 ccm Urin, so tritt eine Trübung ein; wenn diese nicht durch Sieden verschwindet, enthält die Flüssigkeit Albumin, $\frac{1}{10}$ pro Mille kann auf diese Weise nachgewiesen werden. — Quantitative Bestimmungen des Zuckers wurden nach der Gährungs-, Polarisationsmethode und mit der Fehling'schen Flüssigkeit vorgenommen. Die zwei ersteren gaben gute, übereinstimmende Resultate, die letztere gab etwas zu hohe Zahlen. (Arch. Pharmaci og Chemi 1897. 29, 259.)

Mittheilung über die Eucaine.

Von Schmitt.

Verf. fand Eucain A etwa gleich giftig wie Cocain, für Meerschweinchen etwas weniger, für Kaninchen etwas mehr. Eucain B ist viel weniger giftig. Meerschweinchen vertragen 25 cg, Kaninchen 28 cg pro 1 kg, ohne zu sterben, während das Präparat A bei 9—11 bezw. 10—12 cg den Tod hervorruft. Die Vergiftungserscheinungen sind mit den für Cocain charakteristischen identisch. Die local anästhesirende Wirkung ist bei beiden Präparaten ungefähr gleich, der des Cocains an Intensität wie an Dauer merklich nachstehend, so dass eine Verdrängung des Cocains auch durch das viel weniger giftige Eucain B nicht zu erwarten ist. (Les nouv. Remèdes 1897. 13, 353.)

Ueber den Einfluss der verdünnten Luft und des Höhenklimas auf den Menschen.

Von A. Löwy, J. Löwy und L. Zuntz.

Die Verf. stellten von Neuem an sich Versuche an über den Einfluss der Luftverdünnung auf den Stoffwechsel, und zwar einmal im Laboratorium, im pneumatischen Cabinet, dann im Hochgebirge. Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass Wirkung der Höhenluft und Wirkung der Luftverdünnung auf den menschlichen Organismus nicht gleichzustellen sind. Sowohl in Bezug auf den allgemeinen Stoffwechsel als auch in Bezug auf die Thätigkeit des Nervensystems erweist sich die Luftverdünnung allein wenig oder gar nicht wirksam. Der Stoffwechsel bei Ruhe und der Stoffwechsel bei Muskelarbeit gehen ganz unverändert weiter, und die in etwas geänderte Athemmechanik wird allgemein auch nicht auf einen directen Einfluss der Luftverdünnung auf das Nervensystem bezogen. — Durch die Höhenluft wird der allgemeine Stoffwechsel gesteigert, auch die Mechanik der Athmung zeigt sich erheblich geändert; Athemfrequenz und Athemvolumen sind weit mehr gesteigert als im pneumatischen Cabinet selbst bei viel niedrigerem Barometerdruck. Die Steigerung wächst mit zunehmender Höhe; in keinem Versuche spielt Sauerstoffmangel eine Rolle. Zum Schluss machen die Verf. noch Mittheilung über die durchschnittliche Arbeitsleistung pro Minute im Laboratorium und im Gebirge und theilen mit, welche Wirkungen das Hochgebirge auf das spec. Gewicht des Blutes und Blutserums und auf das Verhalten der Erythrocyten hat. (Arch. Physiol. 1897. 66, 477.) w

Ueber Reinigung der Milch.

Von Prof. Backhaus und W. Cronheim.

Nachdem Soxhlet die Aufmerksamkeit auf die Verschmutzung der Milch hingelenkt, haben die Verf. Untersuchungen mit künstlich verschmutzter Milch angestellt, aus denen Folgendes hervorgeht: Der Keimgehalt der Milch geht verhältnissmässig genau proportional mit dem Schmutzgehalte. Zur quantitativen Bestimmung des Schmutzgehaltes zwecks Beurtheilung der Milch empfiehlt sich Absitzenlassen derselben und Filtration über Glaswolle. Für die Praxis ist die Beurtheilung der Milch durch Absitzenlassen, Filtration mittelst Papier und Begutachtung nach dem Augenschein eine höchst empfehlenswerthe Maassnahme. Mit gewöhnlichem Sieb und Sehtuch kann man bei guter Handhabung dieselben Erfolge erzielen, wie mit complicirteren Sieben, doch ist die leicht eintretende Versetzung des Tuches ein grosser Uebelstand. Von den zur Prüfung herangezogenen Milchsieben empfehlen Verf. das Themann'sche für die Reinigung im Stalle, besser noch ist das Scheben'sche Sieb. Der Dittmann'sche Milchklärtrichter reinigt mechanisch die Milch sehr gut, nicht aber bakteriologisch. Die Reinigung durch die Centrifuge ist mechanisch und bakteriologisch eine sehr gute; die Bakterien gehen bei dem Centrifugiren zum grossen Theil in den Centrifugenschlamm über. Der Nachtheil des Centrifugirens besteht ausser der Umständlichkeit darin, dass die centrifugirte Milch weniger, wenn auch fettreicheren Rahm abscheidet als die nicht centrifugirte, und das Publicum dadurch veranlasst werden kann, die Milch für fettärmer zu halten. Filtration durch Papier zeigte sich undurchführbar; Filtration mittelst Kies zeigt wohl eine genügende mechanische Reinigung, nicht aber eine befriedigende Bakterienreduction. Von Filtrationsmaterialien, die nur einmal verwendet werden, muss durch ihren niedrigen Preis und gute Leistungsfähigkeit sowohl in mechanischer als bakteriologischer Hinsicht der Cellulose eine hohe Bedeutung zugesprochen werden. Bei geeigneter Ausführung der Filtration mittelst Cellulose findet eine nennenswerthe Fettzurückhaltung nicht statt. (Journ. Landwirthsch. 1897. 45, 207.) w

Ueber den Widerstand des Organismus gegen den Eintritt des Diphtheriegiftes durch die Eingeweide.

Von P. Alessi.

Werden selbst grosse Mengen (10—100 cem) des Diphtherie-Toxins bei gesunden Magen- und Darmschleimhäuten eingeführt, so werden dieselben schnell absorbiert, ohne dass merkliche Störungen des Organismus auftreten; nur eine vorübergehende Verminderung des Körpergewichtes wurde beobachtet. Diese Unschädlichkeit des aufgenommenen und absorbierten Toxins ist vielleicht von der biologischen Thätigkeit der Epitheliumzellen abhängig, sodass, je schneller der Eintritt des Giftes erfolgt, desto grösser auch die Thätigkeit der Eingeweidewandung ist, dasselbe zu verändern und unschädlich zu machen. Diese Thätigkeit gegen die Toxine hört auf, wenn die Schleimhäute durch die Einwirkung topisch reizender Agentien verändert wurden. Die einmalige Absorption selbst grösserer Mengen des Toxins durch die Eingeweide übt keine immunisirende Wirkung auf den Organismus aus. (Riforma chimica 1897. 1, 101.) §

Ueber Messung der Stärke des antidiphtherischen Serums.

Von Thorwald Madsen.

Nach der französischen Methode wird die Serumstärke durch eine Zahl bezeichnet, welche das Verhältniss angibt zwischen der gegen den Tod schützenden Menge Antitoxins und dem Gewichte eines Meerschweinchens (von ca. 500 g), das 12 Stunden später mit einer für Controlthiere innerhalb 30 Stunden tödtlichen Dosis Diphtheriecultur oder Diphtheriegift injicirt wird. Es kann nun eine Woche und länger dauern, ehe man sicher ist, ob das geimpfte Thier die Probe übersteht, und in dieser

langen Zeit können vielerlei Umstände eintreten, sodass nach dieser Methode nur eine sehr grobe Bestimmung möglich ist. Es zeigte sich aber ferner, dass dasselbe Serum gegenüber zwei verschiedenen Diphtherietoxinen, obwohl von jedem derselben die angewendete Dosis der Bedingung entsprach, die Controlthiere innerhalb 30 Stunden zu tödten, ganz abweichende Resultate giebt. — Bei der Ehrlich'schen Methode wird dagegen die vollständige Neutralisation des Testgiftes durch das vor der Injection zugemischte Serum verlangt, sodass keine oder nur eine geringe, bis zum vierten Tage verschwundene Infiltration eintreten darf. Dabei wird das Zehnfache der tödtlichen Minimaldosis an Gift verwendet. Diese Methode, nach welcher auch in Deutschland die amtlichen Prüfungen erfolgen, hat Verf. durchaus scharf und zu übereinstimmenden Resultaten führend gefunden. Er giebt ihr in jeder Beziehung den Vorzug vor der französischen Methode und empfiehlt die Stärke des Testgiftes mit Hilfe des amtlich geprüften deutschen Serums zu bestimmen. (Ztschr. Hygiene 1897. 24, 425.) sp

Ueber den Einfluss der Bakterien auf die Toxine.

Von Metchnikoff.

Charrin und Mangin haben ermittelt, dass die Bakterien sich in Flüssigkeiten, welche Toxine enthalten, sehr gut entwickeln können. Ueber die Veränderungen, welche die Toxine hierbei unter dem Einflusse der Bakterien erfahren, haben die Genannten keine Mittheilung gemacht. Nach den Versuchen des Verf. werden die Toxine häufig abgeschwächt und zuweilen völlig zerstört; niemals aber erfahren sie Umwandlung in Antitoxine. Zur Erzeugung der letzteren ist eben nur der Organismus der Wirbelthiere geeignet, und zwar zeigt von letzteren das Krokodil eine besondere Ueberlegenheit; dasselbe verwandelt das Tetanustoxin ausserordentlich schnell in Antitoxin, wodurch bewiesen wird, dass die Erzeugung des Antitoxins nicht unbedingt an eine febrile Reaction gebunden ist. (La semaine médicale 1897. 17, 240.) w

Ueber die Stickstoffausscheidung aus dem Darm. Von J. Tsuboi. (Ztschr. Biolog. 1897. 35, 68.)

Ueber Nucleinbildung im Säugethierorganismus. Von Rich. Burian und Heinr. Schur. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 55.)

Ueber die Gerinnungsursache erhitzter Milch. Von B. Bardach. Die Resultate dieser Arbeit wurden bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt¹³. (Monatsh. Chem. 1897. 18, 199.)

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch. Von K. Storch. Ebenfalls schon in der „Chemiker-Zeitung“ besprochen¹⁴. (Monatsh. Chem. 1897. 18, 244.)

Die Bildung der Milchkügelchen. Von V. Storch. (Tidsskrift Landökonomi 1897. 16, 277.)

Die Rolle der Peroxyde bei den Phänomenen der langsamen Oxydation. Von A. Bach. Bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt¹⁵. (Monit. scient. 1897. 4. sér. 11, 479.)

Ueber die therapeutische Bedeutung des gasförmigen Stickstoffs, der in den Mineralwässern gelöst ist. Von E. Duhoureau. (Bull. gén. de Thérap. 1897. Thérapeutique 132, 505.)

Quantitative Untersuchungen über die agglutinirende und baktericide Wirkung des Blutserums von Typhuskranken und -Reconvalescenten. Von O. Foerster. (Ztschr. Hygiene 1897. 24, 500.)

Ueber die Heilkraft des aus verschiedenen immunisirten Thieren gewonnenen antipneumonischen Serums. Von Nicola Pane. (Centralbl. Bakteriolog. 1897. 21, 664)

8. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Prüfung des Liquor Ferri albuminati.

Von M. Riegel.

Da im Handel Blutalbumin und Casein bedeutend billiger sind als Eieralbumin, welches nach D. A-B. III zur Darstellung von Liq. Ferri album. dienen soll, so lag der Gedanke der Verwendung obiger Stoffe nahe. Es ergab sich, dass ein Präparat erzielt wurde, welches mit dem officinellen Liquor in Aussehen, Geruch und Geschmack völlig übereinstimmte, ebenso mit den vom D. A-B. III verlangten Proben. Verf. fand aber, dass der aus dem Eieralbumineisen durch Säuren regenerirte Eiweisskörper in Kalkwasser fast unlöslich ist, während die aus Blutalbumineisen und Caseineisen regenerirten Eiweisskörper in Kalkwasser leicht löslich sind. Zur Prüfung lässt man in einen Kolben, welcher 50 cem conc. Salzsäure enthält, mittelst einer Pipette unter Bewegung des Kolbens 40 cem Liquor einfließen. Man verdünnt dann mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser, filtrirt den abgeschiedenen Eiweisskörper ab und wäscht auf dem Filter aus. Man bringt dann eine kleine Messerspitze des Niederschlages in ein Reagensglas, übergiesst mit 10—15 cem Kalkwasser, schüttelt gut um und filtrirt. Vermischt man das Filtrat mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, so erfolgt bei Eieralbumin nur eine schwache Opalescenz, während bei Blutalbumin und Casein starker Niederschlag eintritt. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 430.) s

¹³) Chem.-Ztg. 1897. 21, 290.

¹⁵) Chem.-Ztg. 1897. 21, 436.

¹⁴) Chem.-Ztg. 1897. 21, 419.