

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. September 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 73.)

No. 25. Jahrgang XXI.

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

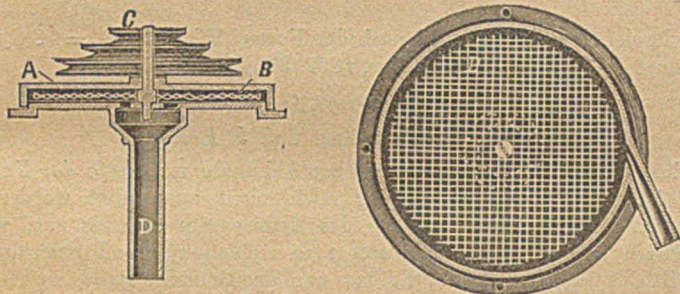
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Eine neue Laboratoriumsturbine.

Von H. Tryller.

Das Neue an dieser Maschine ist, dass die Kraftentfaltung nicht durch den Stoss des Wassers gegen ein Schaufelrad bewirkt wird, sondern lediglich durch Reibung an einer Scheibe von Drahtnetz. Die Einrichtung ist folgende: *A* ist ein cylinderförmiges Gehäuse von 100 mm Durchmesser, welches jedoch nur 5 mm hoch ist. Der Hohlraum desselben wird fast vollständig ausgefüllt von einer Scheibe *B*, die aus einer doppelten Lage von gewöhnlichem Eisendrahtnetz, wie solches im Laboratorium benutzt wird, hergestellt ist. Sie sitzt auf der Welle *C* fest, ist mit dieser leicht drehbar und vertritt die Stelle des Schaufelrades. Wie bei der alten Turbine fliesst das Wasser an der Peripherie in tangentialer Richtung zu, die Abflussöffnung befindet sich jedoch im Centrum; um die Axe herum sind nämlich Oeffnungen angebracht, durch welche das Wasser in das Rohr



*D* gelangen und abfliessen kann. Um jedoch diese Oeffnungen zu erreichen, ist das Wasser gezwungen, spiralförmige Bahnen zu beschreiben, und indem es sich so gewissermassen strudelförmig bewegt, fliesst es durch den engen Zwischenraum zwischen Drahtnetzscheibe und Gehäuse, findet an der Scheibe einen grossen Reibungswiderstand und zwingt diese dadurch, sich zu drehen. Die Drehung wird natürlich durch die Axe nach aussen zur Riemenscheibe fortgeleitet. Das Abflussrohr dient zugleich zum Befestigen der Turbine; man versieht es, wie üblich, mit einem Schlauche, der nicht enger sein darf als das Rohr und zweckmässig 1 m lang gewählt wird. Verf. hat seine Turbine mehrfach mit Hilfe eines Prony'schen Zumes mit der Rabe'schen verglichen; die Hauptvorzüge der neuen Construction dürften die bessere Regulirbarkeit und grössere Zuverlässigkeit sein, der Wasserbrauch ist ebenfalls geringer. — Die Turbine, für welche gesetzlicher Schutz nachgesucht ist, wird von der Firma M. Kaehler & Martini, Berlin, angefertigt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1729.)  $\beta$

### Atomgewicht des Calciums.

Von Herzfeld.

Gelegentlich einer umfassenden Arbeit über Aetzkalk bestimmte Herzfeld das Atomgewicht des Calciums aufs Neue, und zwar durch Glühen reinen, unter Druck in kohlenensäurehaltigem Wasser gelösten, und aus dem Filtrate durch Kochen wieder ausgefallenen Carbonates, in völlig trockenem Zustande, bei 1300—1400°. Als Mittelzahl ergab sich 39,678, welche Clarke's Zahl 39,78 am nächsten kommt. (Ztschr. Rüb. 1897. 47, 597.)  $\lambda$

### Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen.

#### Ueber die Moleculargrösse anorganischer Salze.

Von A. Werner.

Die vom Verf. gemeinsam mit P. Ferchland, W. Schm'ujlow, A. Maiborn und P. Stephani ausgeführten Versuche haben zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt. Für die anorganischen Salze, speciell die Haloidsalze, existiren zahlreiche organische Lösungsmittel; insbesondere gehören hierher stickstoffhaltige und schwefelhaltige organische Verbindungen. Selten aber scheint sich das Lösungsvermögen dieser organischen Verbindungsklassen auf Salze der Alkalien und Erdalkalien zu erstrecken, während es andererseits sich auf Salze erstreckt, die von Wasser nicht oder nur wenig aufgenommen werden und die in festem Zustande wahrscheinlich stark polymerisirt sind, so die Haloidsalze des einwerthigen Kupfers, Silbers, das Kupfercyanür etc. Die gegen Auflösung am in-

differentesten sich verhaltenden Metallsalze sind Chromchlorid, Nickelchlorid und die Bleihalogenide. Versuche über die Verwendbarkeit der anorganischen Salze lösenden organischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei Moleculargewichtsbestimmungen haben ergeben, dass die Nitrile nur in seltenen Fällen Verwendung finden können; auch Amine der Fettreihe lassen sich nur für Bestimmungen an solchen Salzen benutzen, die nicht leicht reducirt werden. Weit geeigneter erweist sich das Piperidin, das sich besonders durch die Fähigkeit auszeichnet, die Silberhalogenide zu lösen, für welche andere Lösungsmittel bis jetzt nicht bekannt sind. Von den organischen Sulfiden haben sich das Methylsulfid und Aethylsulfid für Moleculargewichtsbestimmungen sehr gut bewährt. Die besten Resultate sind aber mit dem Pyridin erhalten worden; dasselbe wirkt auf keines der untersuchten Metallsalze zersetzend ein und hat ein sehr ausgedehntes Lösungsvermögen, so dass Verf. es für den in Rede stehenden Zweck angelegentlichst empfiehlt. Weitere Versuche ergaben, dass sich aus den beobachteten Siedepunkterhöhungen, welche die Salze in den organischen Lösungsmitteln zeigen, die normalen Moleculargewichte in der grossen Mehrzahl der Fälle mit sehr geringen Abweichungen vom theoretischen Werth berechnen lassen. Beispielsweise ergibt Zinkchlorid in 0,98-proc. Piperidinlösung 135,36 als Moleculargewicht, theoretisch berechnet sich 135,62; in conc. Lösung steigt das Moleculargewicht. Die erhaltenen Resultate beweisen, dass in den benutzten organischen Lösungsmitteln keine oder sicherlich nur eine ganz geringe elektrolytische Dissociation der Salze Platz greift, und dass die Menge des durch Bildung von Additionsverbindungen nicht mehr zur Wirkung kommenden Lösungsmittels auf die Ergebnisse der Moleculargewichtsbestimmungen nur von ganz untergeordnetem Einfluss ist. Für Aluminiumchlorid wurde die Moleculargrösse in Pyridin zu 126,9 gefunden; für  $AlCl_3$  berechnet sich 133, demselben kommt also die Formel  $AlCl_3$  zu. Dasselbe ist der Fall für Eisenchlorid: Theorie 162, gefunden in Pyridin 167. Für Eisenchlorür ergibt sich ebenfalls die einfache Formel:  $FeCl_2 = 126$ ; gefunden 110 und 109. Wie Eisenchlorür, so sind auch Kobaltchlorür und -bromür monomolecular. Hiernach ist die Verwendung von Formeln mit Metall-doppelatomen zu verwerfen. Ganz Analoges ergibt sich für Zinn- und Bleiverbindungen aus den Moleculargewichtsbestimmungen von Zinnchlorür, Zinnbromür und Bleinitrat. Verf. glaubt hiernach die Unhaltbarkeit der für die Erklärung der sog. wechselnden Valenz herangezogenen Hypothese von Bindungen zwischen den einzelnen Metallatomen dargethan zu haben, wonach für die Formulierungen von salzartigen Verbindungen, welche verschiedenen Werthigkeitsstufen desselben Metalls entsprechen, allgemein die einfachsten Molecularformeln zu verwenden sind, so lange nicht durch das Experiment polymere Formeln begründet werden können. (Ztschr. organ. Chem. 1897. 15, 1.)  $w$

Ein neuer Extractionsapparat. Von Emil Diepolder. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1797.)

Einige Anwendungen der chem. Gleichgewichtslehre auf complexe anorganische Verbindungen. Von W. Meyerhoffer. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1804.)

Notiz über uneinengbare Lösungen. Von W. Meyerhoffer. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1810.)

Ueber die sog. „Activirung“ des Sauerstoffs und über Superoxydbildung. Von C. Engler u. W. Wild. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1669.)

Studien über die Löslichkeit der Salze. Von F. Mylius u. R. Funk. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1716.)

## 3. Organische Chemie.

### Wirkung des Hydrazodicarbamids auf Hydrazinsulfat.

Von A. Purgotti.

Durch Reaction des Biurets mit Hydrazinsulfat erhielt Pellizzari

das Urazol<sup>1)</sup>  $HN \begin{cases} CO-NH \\ | \\ CO-NH \end{cases}$ . Die Beziehung des Hydrazodicarbamids

$HN-CO-NH_2$  zu dem Biuret, von welchem ersteres sich dadurch unterscheidet, dass es eine Imidgruppe mehr enthält, liess voraussehen, dass

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 1894. 24, 499.

durch Reaction desselben mit Hydrazin sich die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CO}-\text{NH} \\ | \qquad | \\ \text{HN}-\text{CO}-\text{NH} \end{array}$$

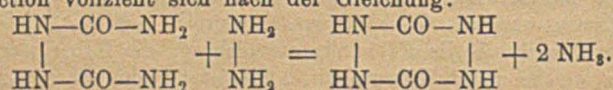
bilde, welche gleichfalls sich durch eine Imidgruppe vom Urazol unterscheidet. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Wird eine Mischung aus fein gepulvertem Phenylhydrazinsulfat und Hydrazodicarbamid in äquimolekularen Mengen in einem Kolben auf dem Oelbade auf 210—215° erwärmt, so erweicht dieselbe, bildet eine halb feste Masse und bläht sich auf, indem sich bedeutende Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickeln. Die Masse wird mit einem Glasstabe vermengt, und, wenn die Gasentwicklung fast aufhört, lässt man erkalten, versetzt mit Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Wird nun die erhaltene Lösung nach neuem Erkalten abfiltrirt und noch auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, so scheiden sich weisse Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus warmem

Wasser gereinigt, der gegebenen Formel

$$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CO}-\text{NH} \\ | \qquad | \\ \text{HN}-\text{CO}-\text{NH} \end{array}$$

entsprechen.

Die Formel wurde auch durch einen kryoskopischen Versuch bestätigt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Die kleinen, farblosen, glänzenden, monoklinen Krystalle sind ziemlich löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, kaum in kaltem Alkohol und in siedender Essigsäure, unlöslich in Aether. Der von Pinner für analoge Verbindungen gebrauchten Nomenklatur gemäss, bezeichnet der Verf. die Verbindung mit dem Namen Paraurazin. Die Reactionen derselben sind mit denen des Urazols analog. So giebt die Lösung in conc. Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure eine violett-rothe Färbung, mit Eisenchlorid färbt sich die conc. Lösung des Paraurazins roth. Paraurazin unterscheidet sich dadurch vom Urazol, dass es mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wie mit Bromwasser oder Kaliumhypochlorit keine Färbung giebt und nur eine Gasentwicklung erzeugt. Die Verbindung verhält sich wie eine Säure; sie röthet Lakmuspapier und zersetzt die Carbonate. Sie reducirt auch in der Kälte die ammoniakalische Silbernitratlösung, ist aber ohne Wirkung, auch in der Wärme, auf Fehling'sche Kupferlösung. Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen Niederschlag des betreffenden Salzes  $\text{C}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Ag}$ . Dieser bildet ein weisses Pulver, kaum löslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Die Lösung, ganz frei von Ammoniak, giebt mit Kupfersulfat einen gelblich-grünen Niederschlag, mit Zink- bezw. Cadmiumsulfat, sowie mit Quecksilberchlorid und Bleiacetat einen weissen, mit Kobaltsulfat einen rosenrothen, mit Nickelsulfat einen grünlich-weissen Niederschlag. (Rend. dell'Accad. dei Lincei 1897. Vol. 6, 415.) §

### Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure.

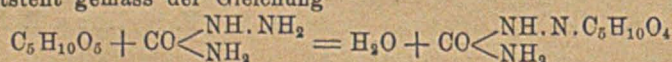
Von K. Elbs und K. Kratz.

Bei der bereits früher ausgeführten Elektrolyse von trichloressigsäurem Natrium oder Zink hatte Elbs nicht das erwartete Hexachloräthan, sondern eine Substanz erhalten, welche ihren Eigenschaften nach als Trichloressigsäuretrichlormethylester anzusehen war. Ein analytischer Beleg konnte nicht erbracht werden, weil die Substanz von anhängendem Wasser nicht unzersetzt befreit werden konnte. Die Verf. liefern jetzt durch das Studium der Umsetzungen des Körpers den Nachweis, dass wirklich der Trichloressigsäuretrichlormethylester vorliegt. Von Wasser wird die Verbindung nicht gelöst, aber allmählich zersetzt im Sinne der Gleichung:  $\text{CCl}_3\text{COOCCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{COOH} + \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ . Von Alkohol wird sie sofort aufgenommen und zersetzt; gute Lösungsmittel sind Aether, Chloroform und Benzol. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 502.) w

### Arabinose und Semicarbazid.

Von W. Herzfeld.

Mischt man heisse Lösungen gleicher Molecüle beider Bestandtheile in Alkohol von 95 Proc., kocht 1 Stunde rückfließend am Wasserbade und concentrirt, oder verschmilzt man beide Substanzen direct bei 100°, so entsteht gemäss der Gleichung



Arabinose-Semicarbazid. Es bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkte 163—164°, löst sich leicht in kaltem Wasser, wenig in heissem starken Methyl- und Aethylalkohol, gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform, zeigt Linksdrehung (0,1 g in 50 ccm Wasser — 0,15°, 0,5 g in 100 ccm Alkohol von 95 Proc. — 0,35°), und wird durch Benzaldehyd glatt zerlegt. (Ztschr. Rübenz. 1897. 47, 604.) λ

### Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die efnatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.

Von M. Nencki und E. Stoeber.

Werden in ein Gemisch von 5 Gew.-Th. Benzol und 7 Th. Benzoylchlorid 7 Gew.-Th. sublimirtes Eisenchlorid in kleinen Portionen eingetragen, so findet nach jedem Zusatze des Eisenchlorids eine lebhaft entwickelte von Salzsäure statt, und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch.

Durch Auswaschen mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung werden das entstandene Eisenchlorür und die Benzoësäure entfernt, die zurückbleibende ölige Flüssigkeit wird mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der syrupöse, gefärbte Rückstand aus einem Fractionirkölbchen destillirt, wobei die über 200° aufgefangene Fraction meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation wird daraus reines Benzophenon  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  (Schmelzpunkt 48° und Siedepunkt 279°) erhalten. Auf ähnliche Weise wird aus Benzol und Acetylchlorid das Acetophenon gewonnen. Wie mit Benzol reagieren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisenchlorid, auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde *p*-Oxyacetophenon erhalten. Gleich wie Phenol verhalten sich auch die drei isomeren Kresole. Genauer untersucht haben die Verf. nur die aus Acetylchlorid und *o*- bezw. *m*-Kresol erhaltenen Ketone. Das aus *o*-Kresol erhaltene Methoxyacetophenon ist identisch mit dem von Klingel<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Amidoacetyl-toluol und Zersetzung des Diazochlorids erhaltenen Keton. Bemerkenswerth ist es, dass unter den gleichen Bedingungen und selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus Phenol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid kein Oxybenzophenon, sondern nur der Benzoësäurephenolester gewonnen werden konnte. Aus *p*-Chlorphenol, Acetylchlorid und Eisenchlorid haben die Verf. das *p*-Chloroxyacetophenon erhalten. Aus *o*-Chlorphenol, Benzoylchlorid und Eisenchlorid haben sie auch das Chloroxybenzophenon dargestellt. Anlässlich dieser Versuche haben die Verf. auch die Einwirkung des sublimirten Eisenchlorids auf einige aromatische Aldehyde geprüft. Dieselbe ist meistens sehr heftig, und es wurden keine krystallinischen, sondern nur amorphe oder harzige Producte erhalten. Nur Salicylaldehyd lieferte mit Eisenchlorid einen rothen Farbstoff, den schon früher im Laboratorium von Nencki A. Bourquin<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Salicylaldehyd erhalten und analysirt hat. Bourquin nimmt an, dass der Farbstoff durch Austritt von Wasser aus 2 Salicyl-

aldehydmoleculen entsteht und nach der Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  constituirt ist. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1768.) β

### Eine Synthese aromatischer Aldehyde.

Von L. Gattermann und J. A. Koch.

Eine directe Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction ist bislang noch nicht ausgeführt worden, was seinen Grund in der Nichtexistenz des Ameisensäurechlorids hat, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:  $\text{HCOCl} = \text{CO} + \text{HCl}$ . Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle des unbeständigen Chlorides dessen Spaltungsproducte, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther etc. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Nach vielen Versuchen kamen die Verf. auf den Gedanken, ob die Reaction nicht etwa bei Gegenwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; die Verf. haben so in folgender Weise aus Toluol in guter Ausbeute *p*-Tolylaldehyd gewonnen: In eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisirtem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür leitet man bei 20—25° unter gutem Umrühren einen Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Das zähflüssige dunkle Reactionsproduct wird auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen zersetzt werden und eine leicht bewegliche Oelschicht sich abscheidet, darauf treibt man den entstandenen Aldehyd, sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über. Das Destillat-Oel und wässrige Flüssigkeit wird dann längere Zeit mit Natriumbisulfid geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Sollte sich die Bisulfidverbindung des Aldehyds in fester Form abscheiden, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis dieselbe gelöst ist. Die filtrirte wässrige Lösung wird dann so lange mit entwässertem Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, worauf man den reinen Aldehyd wieder mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliesslich mit Aether auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren ca. 20—22 g vollkommen reinen Tolylaldehyd, welcher sich als die Para-Verbindung erwies, da bei der Oxydation ausschliesslich *p*-Tolylsäure erhalten wurde. In ähnlicher Weise haben die Verf. aus *o*-, *m*- und *p*-Xylol, Aethylbenzol, Mesitylen und anderen Körpern in guter Ausbeute Aldehyde erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1622.) β

### Darstellung von Phenylessigester.

Von W. Wislicenus.

Verf. hatte bereits früher die Darstellung des Phenylessigesters durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Chlorwasserstoffgas empfohlen. Da J. Volhard auf diese Weise keine befriedigende Ausbeute erzielte, so beschreibt Verf. das Verfahren jetzt genauer. Wesentlich ist, dass man das nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$  nöthige Moleculargewicht Wasser zusetzt und die Zersetzung des als

<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1885. 18, 2699.

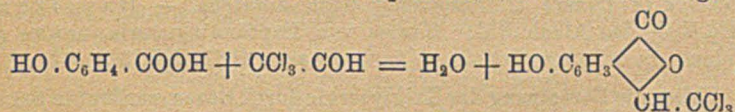
<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1884. 17, 502.

Zwischenproduct auftretenden salzsauren Imidoäthers durch Erwärmen vervollständigt. 50 g Benzylcyanid wurden in einem recht geräumigen Gefäss in 100 g absolutem Alkohol gelöst, mit 10 g Wasser versetzt und in die Flüssigkeit in kräftigem Strome Salzsäuregas eingeleitet, wobei unter starker Erwärmung Abscheidung von Salmiak eintrat. Nachdem die Lösung heiss mit Chlorwasserstoff gesättigt war, wurde zunächst unter Kühlung weiter eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen, hierauf eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach erfolgtem Abkühlen mit ca. 150 g Aether gemischt und zur Lösung des Salmiaks mit Wasser und dann mit Sodalösung gewaschen. Die Waschwässer wurden nochmals mit wenig Aether ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherlösungen mit etwas Kaliumcarbonat getrocknet und dann destillirt, wobei 55 g, entsprechend nahezu 80 Proc. der theoretischen Ausbeute, an reinem Phenylester resultirte. Durch Eindampfen der Waschwässer mit wenig Alkali, Ansäuern und Ausäthern des Rückstandes wurden noch 5,5 g Phenyllessigsäure gewonnen, so dass eine Ausnutzung des Benzylcyanids bis auf nahezu 90 Proc. leicht zu erreichen ist. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 361.) *w*

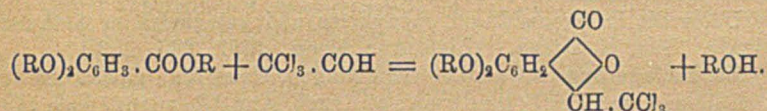
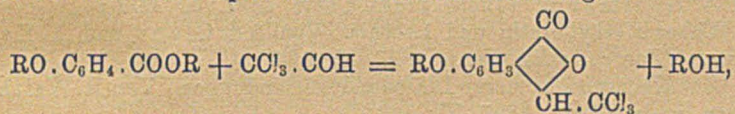
**Ueber die Condensationsproducte des Chlorals mit den alkyrirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoesäureestern und eine Synthese von Mono- und Dialkyloxyphthalsäuren.**

Von P. Fritsch.

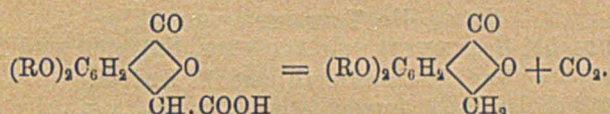
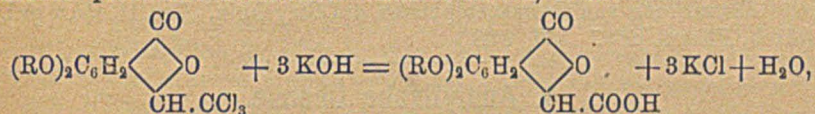
Durch Erhitzen von Chloral mit m-Oxybenzoesäure in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auf 60—70° erhielt Verf. ein bei 197 bis 198° schmelzendes Condensationsproduct nach der Gleichung:



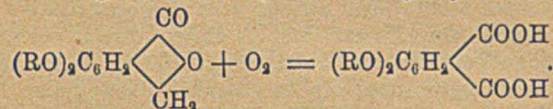
Ebenso gut für die Condensation mit Chloral eignen sich Ester der m-Oxybenzoesäure und besonders die Ester der m-Alkyloxy- und der s-Dialkyloxybenzoesäure; dieselben ergeben nahezu theoretische Ausbeute an Condensationsproduct im Sinne der Gleichungen:



Diese Phthalidderivate lassen sich durch Erhitzen mit wässrigen Lösungen der Alkalien leicht in die entsprechenden Phthalidcarbonsäuren umwandeln, welche ihrerseits beim Erhitzen im Oelbade auf 180—185° nahezu quantitativ substituirte Phthalide liefern, z. B.:



Die substituirten Phthalide geben bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat die entsprechend alkyloxy-substituirten Phthalsäuren:

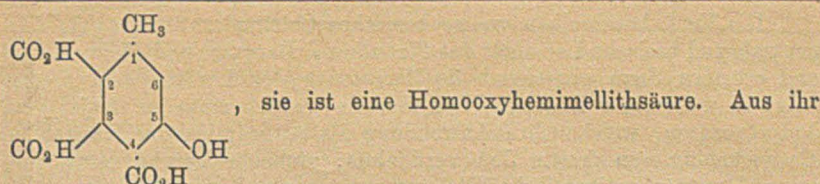


Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol werden diese substituirten Phthalsäuren in zugespitzten farblosen Prismen erhalten. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 344.) *w*

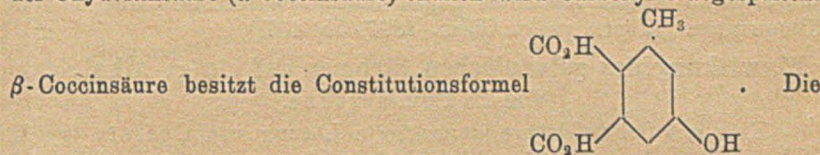
**Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. II<sup>4</sup>).**

Von C. Liebermann und H. Voswinckel.

Die Verf. haben durch weitere Untersuchungen die der Cochenille- bezw. Coccinsäure gegebenen Formeln C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> bezw. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> experimentell bestätigt. Sie stellten verschiedene Salze der Cochenillesäure her, die sie genauer untersuchten. Die Coccinsäure verdankt, wie durch den Versuch bestätigt wurde, ihre Entstehung der Abspaltung eines Carboxyls aus der Cochenillesäure. Durch ihren hohen Schmelzpunkt (290°), ihre relative Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ist sie gut charakterisirt und leicht mit der „Oxyvitinsäure“ von Oppenheim und Pfaff zu identificiren. Endlich glückte es den Verf. auch, die Cochenillesäure noch in anderer Weise abzubauen und so zu einer isomeren Coccinsäure (Schmelzpunkt 163—164°) zu gelangen, die sie als β-Coccinsäure bezeichnen, während die vorhergehende Säure als α-Coccinsäure bezeichnet werden soll. Die Cochenillesäure entspricht nach den Verf. der Formel



wird bei der Spaltung zu Kresotinsäure Carboxyl 2 und 4, bei der Bildung der β-Coccinsäure Carboxyl 4 abgespalten, während die beiden benachbarten Carboxyle 2 und 3 Anhydride bilden; bei der Entstehung der Oxyvitinsäure (α-Coccinsäure) endlich wird Carboxyl 3 abgespalten.



Verf. gehen dann weiter auf die Constitution des Cochenillefarbstoffes ein. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1731.) *β*

**Ueber einige Derivate des Piperazins.**

Von W. Herz.

Bei der grossen Aehnlichkeit, die zwischen den Formeln des Piperazins und Morpholins besteht, war es nicht ohne Interesse zu versuchen, ob man nicht durch Erhitzen mit starken Säuren unter Ammoniakabscheidung direct aus dem Piperazin zum Morpholin gelangen könnte. Verf. erhielt jedoch weder beim Erhitzen mit Salz- bezw. Schwefelsäure im offenen Gefässe, noch im zugeschmolzenen Rohre (bei 100—230°) eine Ammoniakabspaltung; es bildete sich stets das salzsaure bezw. schwefelsaure Piperazin. Ausserdem stellte Verf. das essigsäure Piperazin C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.2C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> durch trockene Destillation von salzsaurem Piperazin mit essigsäurem Natrium dar, ebenso das Diacetyl-piperazin C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(NC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, farblose Tafeln, die bei 134° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ferner erhielt Verf. ein Additionsproduct von Schwefelkohlenstoff und Piperazin C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.CS<sub>2</sub>, ein weiss-gelber Körper, der bei 212° sublimirt und in Aether, Benzol, Chloroform, Wasser etc. löslich ist. — Eine Verbindung von Phosgen und Piperazin stellte Verf. dar durch Erhitzen dieser Bestandtheile auf 50° im zugeschmolzenen Rohre. Das Reactionsproduct stellt einen rein weissen Körper dar, der in Wasser leicht, in anderen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sich beim Erhitzen von 200° an bräunt und bei 270° ganz schwarz geworden ist; die Analyse ergibt die Formel CO <math>\begin{array}{l} N\_2H\_9C\_4 \\ N\_2H\_7O\_4 \end{array}> .4 HCl. — Mit

Aldehyden erhielt Verf. auch Verbindungen des Piperazins; mit Benzaldehyd entstand ein fester Körper, der sich bereits beim Waschen mit Aceton bezw. im Exsiccator zersetzte. Formaldehyd ergab mit Piperazin eine schwach grüne Masse, die bei 70° getrocknet, weiss erscheint. Sie bräunt sich von 170° an und ist bei 225° zusammengesintert und ganz schwarz geworden. Die Analyse der (nicht ganz reinen) Substanz stimmte auf die Formel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.2 CH<sub>2</sub>O. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1584.) *β*

**Die industrielle Darstellung von Nitronaphtalinen.**

Von William H. Krug und J. E. Blomén.

Die Nitronaphtaline haben in neuerer Zeit besonders für die Sprengstoff-Industrie hervorragende Bedeutung erlangt. Die Verf. unternahmen die vorliegende Arbeit, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die grösste Ausbeute an geeigneten Nitronaphtalinen erhalten werden kann. Sie haben gefunden, dass es, um Nitroderivate von Naphtalin zu Handelszwecken zu erhalten, am besten ist, das Naphtalin mit einem Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure zu nitriren, indem man 3 Mal so viel Säure von 36° Bé. wie Naphtalin anwendet. Die zu verwendende Menge Schwefelsäure wird mit dem gewünschten Nitrirungsgrade wechseln und schwankt von 4:1 (Salpeters.:Schwefels.) für niedrig schmelzende Producte bis 3:2 für höhere Derivate. Ein zu grosser Ueberschuss muss vermieden werden, da er das Product verkohlt und ein theerartiges, unbrauchbares Endproduct ergibt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 532.) *γ*

**Zur Kenntniss des Loretins.**

Von Ad. Claus und S. Baumann.

Von den Salzen der unter dem Namen „Loretin“ als Jodoformersatz medicinisch verwendeten m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure sind bis jetzt nur die Alkalisalze eingehender beschrieben worden. Die Verf. haben die Erdalkalisalze dargestellt. Das neutrale Calciumloretinat (J.OH.C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N.SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca - 2 H<sub>2</sub>O ist in Wasser nur sehr wenig löslich (bei mittlerer Temperatur noch nicht 1:1000) und wird aus der Lösung eines neutralen Alkalisalzes durch Chlorcalciumlösung als orangeroth, schwerer, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Als Niederschlag auf der Faser erzeugt, bildet das Salz den wirksamen Bestandtheil der Loretin gaze und der Loretinwatte, welche hervorragend antiseptisch wirkende Verbindungen sind. Beim Erhitzen über 113°, vollständig zwischen 120—130°, entweicht das Wasser, wobei die Farbe des Salzes von Roth in Hellgelb übergeht. Das bei 130° getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch und nimmt sein Krystallwasser aus der Luft wieder vollkommen auf, wobei es sich wieder orangeroth färbt.

<sup>4</sup>) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 115.

Die Verf. beschreiben weiter basisches Calciumloretinat, sowie das neutrale und basische Loretinat des Strontiums, Baryums und Magnesiums und erörtern dann eingehend die Zersetzung des Loretins und seiner Salze in wässriger Lösung. Das Loretin gehört nicht zu denjenigen Jodpräparaten, welche ihre Anwendung als Antiseptica der langsamen Entwicklung von freiem Jod verdanken, vielmehr beruht seine und seiner Derivate antiseptische Wirkung auf einer anderen Umsetzung mit den septischen Stoffen, bei welcher die letzteren unschädlich gemacht werden, ohne dass eine Abscheidung von freiem Jod zu Stande kommt. Hiermit im Einklange steht die auffallende Beständigkeit der Loretinpräparate in festem Zustande gegen chemische Einflüsse und höhere Temperatur. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 457.) <sup>w</sup>

#### Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide.

Von H. Pommerehne.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Coffein wurde mehrere Tage lang der Einwirkung eines Stromes von etwa 4 V ausgesetzt. Als Reactionsproducte waren nachzuweisen: Amalinsäure, Ameisensäure, Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung des Coffeins verläuft demnach primär wohl im Sinne der Gleichung:  $2 C_8H_{10}N_4O_2 + 5 H_2O + 3 O = C_{12}H_{14}N_4O_6 + 2 NH_3 + 2 CH_3N + 2 CO_2$ .  
Amalinsäure.

Eine Entwicklung von Kohlendioxyd wurde jedoch nicht beobachtet, wohl aber die Bildung beträchtlicher Mengen von Ameisensäure, so dass secundär das CO<sub>2</sub> durch Wasserstoff in statu nascendi zu Ameisensäure reducirt wurde, da am negativen Pole lebhaftere Wasserstoffentwicklung stattfand. Bei einer analog behandelten Lösung von Morphin schieden sich nach einigen Tagen aus der fast schwarz gefärbten Flüssigkeit Krystalle von schwefelsaurem Oxydimorphin aus. — Chinin. Ausscheidung fand nicht statt. Zur Trockne eingedunstet, verblieb eine grüne harzartige Masse, die in Alkohol leicht löslich war und grosse Uebereinstimmung mit dem Thalleiochin zeigte, womit der Körper vielleicht identisch ist. (Arch. Pharm. 1897. 235, 364.) <sup>s</sup>

#### Carpaïn.

Von J. L. van Rijn.

Seit der ersten Publication<sup>5)</sup> des Verf. über dieses Alkaloid aus den Blättern von Carica Papaya ist es ihm jetzt gelungen, grössere Mengen aus 500 kg Blättern darzustellen. Carpaïn hat die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Durch Behandlung mit Jodmethyl wurde es in Methylcarpaïn C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>(CH<sub>3</sub>)NO<sub>2</sub> übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, bei 71° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das Carpaïn konnte sowohl durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler, als auch durch Kochen mit Barytlösung gespalten werden. Bei ersterer Methode wurde eine in seidenglänzenden, filzigen Nadeln krystallisirende Base gewonnen, bei der zweiten eine sauer reagirende, in Wasser schwer lösliche Verbindung. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge der beiden Körper nicht aus. Es wurde eine Anzahl von Carpaïnsalzen dargestellt. — Carposid nennt Verf. ein weiterhin von ihm aus den Blättern von Carica Papaya gewonnenes Glukosid, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser und bildet feine, äusserst hygroskopische Krystallnadeln. (Arch. Pharm. 1897. 235, 332.) <sup>s</sup>

#### Beiträge zur Kenntniss des Cytisins.

Von J. Lammers.

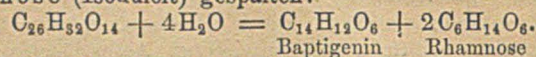
Es ist bekannt, dass das Cytisin identisch ist mit dem Ulexin aus den Samen von Ulex europaeus und die Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O hat, dagegen ist die Constitution desselben noch unbekannt. Verf. suchte letztere zu ergründen durch den Abbau der Halogensubstitutionsproducte, jedoch ohne Erfolg, da die letzteren sich durch eine ganz auffallende Beständigkeit auszeichneten. Aus Dibromcytisinhydrobromid wurde durch Natriumamalgam und durch Zink und Schwefelsäure Cytisin regenerirt, dagegen wurde mit Zink und Essigsäure nur ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt und ein Monobromcytisin gebildet. Alkoholische Kalilauge wirkte weder auf Mono- noch auf Dibromcytisin ein. Durch Einleiten von Chlor in eine Cytisinlösung wurde Dichlorcytisin erhalten. Das Hydrochlorat C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.HCl bildet weisse, nadelförmige Krystalle. Auch das Gold- und Platindoppelsalz wurden dargestellt. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure war eine Reduction oder Spaltung des Cytisins nicht zu erzielen. (Arch. Pharm. 1897. 235, 374.) <sup>s</sup>

#### Bestandtheile der Wurzel von Baptisia tinctoria.

Von K. Gorter.

Die zu den Leguminosen gehörende B. tinctoria oder Sophora tinctoria ist eine krautartige, perennirende Pflanze, die in Amerika arzneiliche Verwendung findet. von Schröder<sup>6)</sup> fand in der Wurzel die beiden Glykoside Baptisin und Baptin und das Alkaloid Baptitoxin. Verf. hat nunmehr die Untersuchung von Neuem aufgenommen und eingehender ausgeführt, während sich die Angaben von Schröder's auf das Vor-

kommen der 3 Körper beschränken. — Baptisin C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub> ist der Hauptbestandtheil der Wurzel, die 6 Proc. davon enthält. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, geschmacklosen, meistens drusenförmig gruppirten Krystallnadeln. Schwefelsäure mit Vanadinsäure wird durch Baptisin prachtvoll violett, nachher blau gefärbt. Thymolschwefelsäure färbt rosenroth und α-Naphtolschwefelsäure rothviolett. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Baptisin mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler wird es in Baptigenin und Rhamnose (Isodulcit) gespalten:



Baptigenin C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen weissen Nadelchen. Beim Acetyliren wurde das Triacetylbaptigenin C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub> erhalten, welches in weissen Nadelchen krystallisirt. Das Tribenzoylbaptigenin bildet eine aus kleinen Nadelchen bestehende wollige Krystallmasse. Unterwirft man das Baptigenin der Kalischmelze, so resultiren Brenzcatechin, Resorcin und Ameisensäure. Nebenbei treten auch Spuren von Guajakol und anderer, nicht näher definirter Substanzen auf. Die Behandlung mit Natronlauge am Rückflusskühler führte zum Baptigenetin C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt. — Baptin schmilzt bei 188—189°, es reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, scheidet es eine harzartige Substanz aus, und das Filtrat enthält dann einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper. Die Ausbeute war eine äusserst geringe, so dass eine nähere Untersuchung noch aussteht. — Baptitoxin C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O, das Alkaloid der Wurzel von Baptisia tinctoria, erwies sich als identisch mit dem Cytisin. (Arch. Pharm. 1897. 235, 301, 321.) <sup>s</sup>

Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, bezw. Wasser. Von A. C. Geitel. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 429.)

Condensation von Guanidin und Harnstoff mit Oxalessigester. Von R. Müller. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 505.)

Zur Kenntniss der p-Oxychinolin-ana-sulfosäure. Von Ad. Claus und A. Kaufmann. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 509.)

Ueber Methylloretin und Lorenit. Von Ad. Claus und A. Kaufmann. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 524.)

Zur Kenntniss isomerer Diazoamidverbindungen. Von R. Walther. (Journ. prakt. Chem. 1897. 55, 548.)

Ueber die Halogenaddition phenylirter und halogenisirter Aethylen-derivate. Von H. Biltz. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 263.)

Zur Umlagerung der Oximidverbindungen. Ueber die Umlagerung von α-Benzilmonoxim. Von E. Beckmann. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 279.)

Ueber Reduction αβ-ungesättigter Ketone. Von C. Harries und Fr. Hübner. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 295.)

Ueber einige Tropeine der Triacetaminreihe. Von C. Harries. (Lieb. Ann. Chem. 1897. 296, 328.)

Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin. Von H. Rumpel. (Arch. Pharm. 1897. 235, 398.)

### 4. Analytische Chemie.

#### Ueber die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten.

Von P. Jannasch und E. Köllitz.

Anlässlich der directen quantitativen Trennung von Chlor und Brom durch Kaliumpermanganat in stark essigsaurer Lösung<sup>7)</sup> wurde versucht, dieselbe auch in Gegenwart grösserer Mengen von Natriumacetat auszuführen. Hierbei stellte sich heraus, dass das quantitative Freiwerden des Broms durch den Zusatz von Acetaten direct verhindert wird. Weitere analoge Versuche mit Zusätzen von Natriumsulfat und Natriumnitrat ergeben dagegen, dass die Anwesenheit dieser Salze der Reaction nur förderlich ist, und dass hierbei die Genauigkeit der Bestimmung von Chlor und Brom neben einander in keiner Weise leidet. Die von Jannasch und Aschoff in die Analyse eingeführte einfache und bewährte Halogentrennung ist somit dahin zu verallgemeinern, dass bei dem Vorhandensein alkalischer Flüssigkeiten letztere stets mit Schwefelsäure bezw. Salpetersäure vor ihrer Destillation (mit Kaliumpermanganat und freier Essigsäure) zu neutralisiren oder schwach anzusäuern sind, dagegen niemals mit Essigsäure. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 66.) <sup>w</sup>

#### Ueber die directe Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.

Von P. Jannasch und E. Köllitz.

Die Verf. empfehlen für den in Rede stehenden Zweck in erster Linie die Verbrennung der Substanz mit Aetzkalk in folgender Ausführung. Die ca. 50 cm lange und 4 mm weite Kaliglasröhre wird 3—4 cm hoch mit Aetzkalk angefüllt, dann giebt man die innig mit Aetzkalk lose zusammen geriebene Substanz hinzu und füllt mit fein zerriebenem Aetzkalk bis zu 47 cm der Röhre auf. Schliesslich schiebt man einen 2 cm langen Asbestpfropfen vor, klopft durch das ganze Rohr einen nicht zu engen Canal und bringt dasselbe in den Verbrennungsofen.

<sup>5)</sup> Arch. Pharm. 1893. 231, 184.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1885. 9, 1481.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1892. 16, 171.

Die Verbrennung hat in etwa 1 Stunde langsam zu erfolgen, und es dürfen die vorderen 10—15 cm Kalk nicht irgendwie geschwärzt sein. Nach dem Erkalten giebt man die Masse in einen zu  $\frac{1}{3}$  mit Wasser gefüllten verschliessbaren Literkolben, spült die Röhre mit Wasser und dann erst mit verdünnter Salpetersäure nach und giebt nun unter stetem Schütteln und jedesmaliger guter Kühlung portionsweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis neben der abgeschiedenen Kohle noch ein kleiner Ueberschuss von ungelöstem Aetzkalk restirt, worauf filtrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird. Die Flüssigkeit muss beim Stehenlassen (vor dem Abfiltriren) völlig farblos sein, und die Kolbenluft darf nicht mehr nach Jod riechen. Das Filtrirpapier selbst darf beim Filtriren keinen auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutenden bläulichen Ton annehmen. Hat man zuviel Salpetersäure hinzugefügt, so lässt sich dieser Fehler ausgleichen durch erneuten Zusatz von überschüssigem Aetzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit (unter häufigem Schütteln). In dem Filtrat werden die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen concentrirter Salpetersäure und 10-proc. Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Rühren erwärmt und abfiltrirt. Das auf einem kleinen Filter gesammelte und ausgewaschene Halogensilber giebt man sammt dem Papier noch nass in einen Silbertiegel und schmilzt mit 5—6 g chemisch reinem Natron bis zum ruhigen klaren Fluss zusammen, nimmt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auf und führt die quantitative Trennung wie beschrieben aus (siehe vorstehendes Referat), also durch Ansäuerung der von dem abgeschiedenen Silber filtrirten alkalischen Lösung mit Schwefelsäure bezw. Salpetersäure etc. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 68.) w

### Bestimmung von Arsen im Kupfer.

Von George L. Heath.

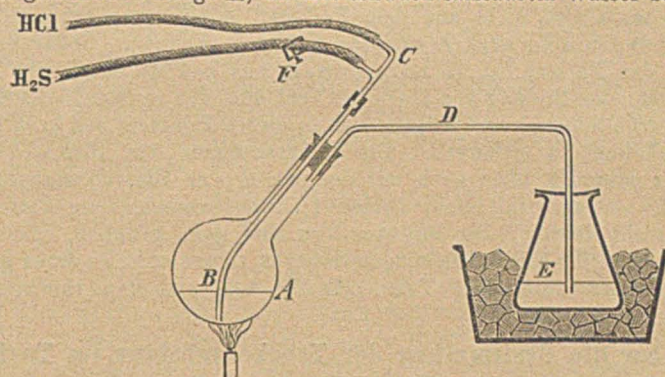
Vor einiger Zeit hat T. Ulke<sup>6)</sup> über die Bestimmung von Arsen in Kupfer und kupferhaltigen Lösungen berichtet. Verf. hat dagegen mehr die Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen in sehr hochgradig raffinirten Kupfersorten im Auge. Die Destillationsmethoden mit der nachfolgenden Titration des Destillates eignen sich nur für grössere Arsenmengen z. B. in Anodenkupfern, oder in den Laugen der Kupferrefinirung; kleine Mengen im Kathodenkupfer lassen sich nicht durch Titration bestimmen. Bei der Fällung des Arsens, auch in der Kälte, fällt immer Schwefel mit, der sich nur schwer auswaschen lässt, ausserdem ist die Trennung von allen Spuren Antimon, Tellur, Selen, Zinn etc. sehr umständlich; auch das Wägen so kleiner Arsenmengen bringt Unzuträglichkeiten mit sich. Verf. führt das Arsen in metallischen Zustand über und bestimmt auf diese Weise dessen Menge. Er digerirt den beim Gange der Analyse erhaltenen Niederschlag von Arsensulfid und Schwefel mit 20 ccm rauchender Salpetersäure bis der Schwefel gelöst ist, versetzt mit 5 ccm conc. Schwefelsäure und verdampft bis zum Auftreten weisser Dämpfe. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 2 Vol. Wasser. In einem Marsh'schen Apparat bringt man in das Entwicklungsgefäss 25 g reines Zink, welches fein granulirt und vom feinsten Staube durch Sieben befreit ist, und übergiesst dasselbe mit etwas Wasser. An das Entwicklungsgefäss schliesst sich zunächst ein Chlorcalciumrohr zum Trocknen an und hieran ein 6 mm weites Verbrennungsrohr. Von diesem sind ca. 10 cm mit Kupferdrahtnetz umhüllt und werden auf Rothgluth erhitzt, das Ende des Rohres ist in bekannter Weise ausgezogen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung in Gang gesetzt ist, lässt man die zu untersuchende Lösung hinzufliessen, nachdem man ihr vorher eine Lösung von Zinnchlorid, enthaltend 0,5 g chemisch reines Zinn, zugemischt hat. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden ist alles Arsen als Arsenwasserstoff ausgetrieben. Die letzten Reste desselben werden durch Zugabe weiterer Schwefelsäure vorwärts getrieben. Nach dem Erkalten schneidet man das kurze Stück Glasrohr, in welchem der Arsenspiegel sitzt, ab, wägt dasselbe und wiederholt die Wägung nachdem man den Arsenspiegel verflüchtigt und gelöst hat. Die Bestimmung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff ist genau, wenn kein Zink in Stücken angewendet wird. Versuche zeigen, dass die Arsenabscheidung nur dann vollständig ist, wenn man der Arsenlösung Zinnchloridlösung zugesetzt hat. Die Methode giebt bei Mengen unter 6 mg sehr genaue Resultate. (Eng. and Mining Journ. 1897. 63, 663.) nn

### Ueber eine quantitative Trennung des Arsens von Antimon.

Von Oscar Piloty und Alfred Stock.

Die Verf. haben beobachtet, dass aus einer Lösung von Arsen, mag dasselbe als Trioxyd oder Pentoxyd vorliegen, überhaupt kein Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn man dieselbe unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zum Kochen erhitzt. Das Arsen destillirt vielmehr unter diesen Umständen, wahrscheinlich als Trichlorid, in kurzer Zeit vollständig aus der Lösung ab. Hieraus ist leicht ersichtlich, dass die Fällungen des Arsens als Tri- oder Penta-Sulfid nur dann genau sein können, wenn die das Metall enthaltenden Lösungen nur schwach sauer sind oder bei Gegenwart von viel Salzsäure nicht erwärmt werden. Die Verf. gründen nun auf vorstehende Beobachtung die folgende Methode zur quantitativen Trennung des Arsens von Antimon (und wohl

auch von allen anderen Metallen). Die Construction des Apparates ist aus der beistehenden Skizze ohne Weiteres verständlich. — Die Lösung der Salze in 100 ccm conc. Salzsäure wird im Kolben A zum Kochen erhitzt; man leitet inzwischen einen lebhaften Strom Salzsäuregas hindurch und beginnt, nachdem alle Theile des Destillationsapparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes, und zwar von letzterem nicht mehr als 2 kleine Blasen in der Secunde. Man destillirt nun rasch (in  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde) bis auf einige ccm ab. In der gut gekühlten Vorlage E, die mit schwach salzsauerm Wasser beschickt



war, ist schliesslich alles Arsen als flockiges Sulfid gefällt. Dieses wird abfiltrirt, mit verdünnter Kalilauge gelöst, zur Oxydation des Arsens mit Bromwasser versetzt und mit Salzsäure in geringem Ueberschusse gekocht. Die klare salzsaure Lösung wird unter Einleiten eines lebhaften Stromes von Schwefelwasserstoff 3 Stunden lang auf  $70^\circ$  erhitzt. Der körnige Niederschlag von Arsenpentasulfid wird in einen Gooch-Tiegel filtrirt, gewaschen und bei  $105^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die in A befindliche Lösung des Antimons wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Die Verf. haben nach dieser Methode recht genaue Resultate erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1649.)  $\beta$

### Neuer Apparat zur schnellen Bestimmung der Fettsäuren und der Hehner'schen Zahl.

Von G. Possetto.

Der Apparat besteht aus einem 200 ccm fassenden Kolben A, mit dessen geschliffenem Halse die genau schliessende, eine Scala von 40 ccm tragende Aufsatzröhre B verbunden wird. Für die Bestimmung der Fettsäuren in den Seifen (besonders häufig in Zollämtern) wird ca. 1 g der Seife in dem Kolben gewogen, in etwa 150 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst; nach dem Erkalten werden 5 ccm einer 10-proc. Schwefelsäure hinzugefügt, die Aufsatzröhre am Halse des Kolbens befestigt, dann Wasser bis zum Nullpunkt und Aether bis beinahe zu  $35^\circ$  der Scala eingegossen. Die obere Oeffnung der Röhre wird mit einem Stopfen geschlossen und nun gut geschüttelt. Der Aether löst die Fettsäuren, und nach genügendem Stehenlassen scheidet er sich auf der wässrigen Flüssigkeit aus. Wegen der Löslichkeit des Aethers in Wasser wird nun die ätherische Schicht den Nullpunkt übersteigen. Nachdem man das Volumen der ätherischen Schicht an der Scala genau abgelesen hat, wird mit einer Pipette ein Theil derselben herausgenommen, in ein gewogenes Kölbchen gegossen, der Aether verdampft und so das Gewicht der in diesem Bruchtheile enthaltenen Säuren bestimmt. Aus diesem Gewichte wird die Menge der in der ganzen ätherischen Schicht, d. h. in der zur Untersuchung angewendeten Seife berechnet. Der Apparat kann auch benutzt werden zur Bestimmung der Hehner'schen Zahl in Butter und anderen Fetten. In diesem Falle muss natürlich das Fett zuerst mit einer alkoholischen Kalilösung verseift werden. Eine Bestimmung erfordert wenig mehr als eine Stunde. (Boll. chim. farmac. 1897. 36, 225.)  $\zeta$

### Ueber die Verwendbarkeit von Bismarckbraunlösungen als Farbmaass.

Von M. Nakaschidse.

Nachdem von einer Commission der Bakuer Abtheilung der kais. russischen technischen Gesellschaft verschieden starke Lösungen von Bismarckbraun als Vergleichsflüssigkeiten zur Feststellung des Reinigungsgrades von Petroleum bei der Prüfung mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,73 vorgeschlagen wurden<sup>9)</sup>, untersuchte Verf., ob solche Lösungen leicht herstellbar und unter verschiedenen Bedingungen genügend unveränderlich seien. Das verkäufliche Bismarckbraun scheint wohl gegen die Einflüsse von Luft, Licht und Temperatur genügend widerstandsfähig zu sein, da die bereiteten Lösungen unter gewöhnlichen Umständen ziemlich haltbar waren. Schon das Vorhandensein der geringsten Menge von Alkalien führt zur Entfärbung der Lösungen und zur Bildung brauner Niederschläge; nach Zufügen einer kleinen

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 192.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 131.

Quantität Salzsäure verschwinden die Niederschläge sofort, und die Lösung erscheint intensiver gefärbt. Als grösster Nachtheil ist aber zu bezeichnen, dass das verkäufliche Bismarckbraun keine constante Zusammensetzung zu besitzen scheint; während eine Probe 66,69 Proc. anorganische Bestandtheile aufwies, enthielt eine zweite 57 Proc., eine dritte 60 Proc. davon. Es wurde versucht, Lösungen aus verschiedenen Handelssorten Bismarckbraun derart herzustellen, dass in jeder Lösung der Gehalt an organischen Substanzen derselbe sei, aber auch diese Lösungen waren ungleich gefärbt. Die organische Substanz des Handelsartikels muss also nicht aus dem Farbstoff allein bestehen; unter den Beimengungen sind auch organische Stoffe vorhanden. Sogar bei Bereitung des Farbstoffes im Laboratorium aus *m*-Phenylendiamin ist es unmöglich, der Bildung von isomeren Verbindungen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vorzubeugen, also zu einem Producte von bestimmten Eigenschaften zu gelangen. Die Schattirungen der Bismarckbraunlösungen stimmen aber auch mit denjenigen der Einwirkungsproducte von Schwefelsäure mit einer Dichte 1,73 auf verschiedene Petroleumsorten nicht überein. Die Säureauszüge sind gelb, grünlich, braun oder baumölartig, die Farbstofflösungen dagegen zeigen anfangs einen gelben, nachher einen röthlichen Ton. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 147.)

**Ueber die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf.**

Von H. Tryller.

Auf die Arbeit von H. Puchner über die „Bestimmung der Trockensubstanz im Torf“ hin suchte Verf. nachzuweisen, dass die Trockensubstanzbestimmung bei 105°, trotz der gegentheiligen Behauptung Puchner's, Resultate ergibt, die unter einander und mit den nach anderen Methoden gefundenen genügend übereinstimmen, gleichgültig, was für Exsiccatoren verwendet werden. Zweitens hat er gezeigt, dass die vorübergehenden Gewichtszunahmen, die bei längerem Trocknen auftreten, ebenfalls unabhängig sind von der Füllung des Exsiccators und nicht die Höhe erreichen müssen, die sie bei Puchner's Versuchen erreicht haben. Endlich hat Verf. keine Bestätigung für die Beobachtung Puchner's, betreffend die gesetzmässige Zunahme der Oxydirbarkeit des Torfes gefunden. (Landw. Versuchsstat. 1897. 49, 145.)

**Die quantitative Trennung der celluloseartigen Kohlenhydrate in den Pflanzenstoffen.**

Von W. Hoffmeister.

Verf. hat in verschiedenen Futterstoffen die Hemicellulosen, Cellulosen und das Lignin bestimmt. Das Verfahren besteht darin, dass die pflanzlichen Substanzen mit Aether extrahirt werden; die entfetteten Stoffe können sogleich mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak mit möglichster Erschöpfung in der Kälte extrahirt werden. Bei den stärkehaltigen Stoffen hat eine Behandlung mit Malzauszug nebst nachfolgendem Auslaugen voranzugehen. Das Ausziehen geschieht am besten durch wiederholtes Uebergiessen mit Säure, bezw. Ammoniak, Absitzenlassen und Abgiessen oder Abhebern. Der Rückstand kann, ohne ihn zu trocknen, mit 5—6-proc. Natronlauge ausgezogen werden. Man lässt 1—2 Tage unter öfterem Umschütteln einwirken, verdünnt etwas, lässt absetzen und erhält am besten die Natronlösung durch vorsichtiges Abgiessen oder Hebern; dann bringt man den Rest auf ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Die Auszüge werden mit Salzsäure neutralisirt, mit nicht zu wenig Alkohol versetzt und das Gefällte auf einem Filter gesammelt. Je grösser der Alkoholzusatz, desto eher die Abscheidung und die Möglichkeit einer Beschleunigung der Filtration. Die so gewonnene Hemicellulose wird getrocknet und ihre Menge bestimmt. Der unlösliche Rest von der Natronlauge-Extraction wird mit Schweizer's Reagens ausgezogen und das Gelöste in ähnlicher Weise, wie angegeben, gewonnen und bestimmt. — Zurück bleibt ein nur für alle Lösungsmittel unzugänglicher Rest als Holzsubstanz oder Lignin, dessen Gewicht ebenfalls bestimmt wird. Da ein Ueberrest von Salzsäure energisch dem Auswaschen widersteht und Verkohlungserscheinungen beim Trocknen herbeiführt, so sind alle 3 Producte vor dem Trocknen mit Ammoniak nachzuwaschen. Auf diese Weise fand Verf. in:

	Hemicellulose. Proc.	Cellulose. Proc.	Lignin. Proc.
Weizenkleie . . . . .	17,8	5,4	5,1
	15,54	4,79	6,28
	2,25	3,36	5,61
Leinkuchen . . . . .	2,4	3,55	6,05
	—	—	6,30
Leindotterkuchen . . . . .	Spuren	1,28	12,07
		2,67	11,33
Roggenkleie . . . . .	16,80	2,49	5,94
Rübkuchen . . . . .	Spuren	2,87	8,62
Hanf Kuchen . . . . .	2,52	1,55	26,28
Kernen der Sonnenblumensamen	Spuren	1,45	0,1 (Spur.)

Weitere Untersuchungen sind im Gange. Zum Schlusse hat Verf. noch seine Erfahrungen über die nähere Untersuchung des Lignins mitgetheilt. (Landw. Versuchsstat. 1897. 48, 401.)

**Klärmethoden zu Zwecken der Inverslonsmethode.**

Von Koydl.

Bei Prüfung optisch activer Nichtzuckerstoffe, nämlich Wein-, Aepfel-Asparagin- und Arabinsäure, Raffinose, Invertzucker, Zersetzungs- und Ueberhitzungsproducte (auch unter nachfolgender Kalk-Einwirkung) und Dextran, sowohl für sich, als auch mit Zucker zu synthetischen Melassen bekannter Zusammensetzung gemischt, ergab sich, dass von den üblichen Klärmitteln, d. i. Bleiessig, Bleichlorid und basisches Bleinitrat (nach Herles), letzteres entschieden den Vorzug verdient und ganz allgemein für alle Zwecke angewendet werden sollte; das Fällungsvermögen ist bedeutend, ebenso die Entfärbungskraft, und der polarimetrische Einfluss eines Ueberschusses an Reagens ist vergleichsweise gering. Die Constante 133,47 von Herles ist bei grösseren Zusätzen an Reagens, wie sie dieser z. B. für Melasse empfahl, richtig; wo nur wenig Reagens nöthig ist (z. B. bei festen Producten des Strontianverfahrens) ist die normale Constante 132,7 vorzuziehen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1897. 21, 639.)

**Die Analyse des Zuckerrohres.**

Von Pellet.

Anknüpfend an die Arbeiten von Prinsen-Geerligs bemerkt Pellet, dass ägyptische Rohrsäfte bei der directen und Inversions-Polarisation stets annähernd gleiche Zahlen liefern; dass reifes Rohr bezw. reife Rohrtheile als reducirenden Zucker nur Traubenzucker enthalten, mag zugegeben werden, aber das industriell in Frage kommende Rohr ist nicht sämmtlich und in allen Theilen reif und enthält daher stets 35—36 Proc. Lävulose vom Gewichte des reducirenden Zuckers, der hiernach bei 20 bis 24° C. optisch inactiv erscheint, weil sich die Drehungen seiner Componenten aufheben. Falls, nach Prinsen-Geerligs, Lävulose und Mannose aus Glykose durch Salz-Einwirkung gebildet werden, müssen alle Melassen Mannose enthalten; Verf. wird dies prüfen und die Mannose zu bestimmen suchen. Es kann übrigens sein, dass in Java die Verhältnisse in Folge klimatischer und ähnlicher Bedingungen anders liegen als in Aegypten. (Bull. Ass. Chim. 1897. 12, 1160, 1167.)

**Die Bestimmung von Menthol im Pfeffermünzöl.**

Von Cl. Kleber.

Für die schnelle annähernde Bestimmung des Menthols im Pfeffermünzöl empfiehlt Verf. das folgende Verfahren: Man mischt 5 g des Oeles in einer mit eingeschliffener Rückflussröhre versehenen Flasche mit 5 g Essigsäureanhydrid und kocht 30 Minuten lang. Inzwischen titrirt man die gleiche Menge desselben Essigsäureanhydrides mit Normalnatron und Phenolphthalein. Nach dem Erkalten der gekochten Flüssigkeit wäscht man die Rückflussröhre mit etwas Wasser, das man zu dem acetylirten Gemische giebt, und titrirt dann letzteres ebenfalls mit Normalnatron. Die Differenz in der Anzahl der ccm bei beiden Titrationen giebt, mit 0,156 multiplicirt, das Menthol in dem untersuchten Oele. Die ganze Bestimmung kann bequem in 50 Minuten ausgeführt werden. (Pharm. Rev. 1897. 15, 135.)

Neue Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharmaceutisch wichtigen Präparaten. Von C. Kippenberger. (Apoth.-Ztg. 1897. 12, 459.)

Baryumthiosulfat zur Titerstellung der Lösungen in der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 488.)

Eine Modification der Permanganatmethode zur Bestimmung des Eisens. Von Hamilton P. Cady und Alfred P. Ruediger. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 575.)

Ein neuer Apparat zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl und eine vortheilhafte Form einer Waschflasche. Von Rich. K. Meade. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 581.)

Eine Farbreaction der Dischwefelsäure. Von E. Barral. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 6, 104.)

Fällen von Kupfer durch Magnesium. Von E. G. Bryant. (Chem. News 1897. 76, 30.)

Trockengläschen von gleichmässiger Tara. Von Herles. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1897. 21, 694.)

Bemerkungen gegen Weisberg's Methode der Wasserbestimmung in Zuckerproducten. Von Buisson. (Bull. Ass. Chim. 1897. 12, 1163.)

Rübensaft-Polarisations-Kölbchen mit 3 Marken. Von Sidersky. (Bull. Ass. Chim. 1897. 12, 1170.)

Ueber Viscositäts-Bestimmungen. Von Demichel. (Bull. Ass. Chim. 1897. 12, 1171.)

Zur Rübenanalyse. Von Pellet. (Sucre indigène 1897. 49, 738.)

Die Methoden der sanitären Beurtheilung von Trinkwasser und die Untersuchung der Grundwässer der Stadt Baku. Von J. A. Akunjanz. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 12, 4.)

**6. Agricultur-Chemie.**

**Ueber die Verwerthung elementaren Stickstoffs durch den Senf.**

Von Th. Pfeiffer und E. Franke.

Die Verf. haben nochmals Versuche zur endgültigen Entscheidung der Frage der Verwerthung elementaren Stickstoffs durch den Senf angestellt. Der Unterschied, welcher zwischen Erbsen- und Senfpflanzen bezüglich der

Stickstoffaufnahme besteht, tritt auch bei diesen Versuchen wieder in verschiedener Richtung scharf hervor; nur die Leguminosen sind befähigt, den elementaren Stickstoff der Atmosphäre zu verwerthen. Der Senf gehört zu denjenigen Pflanzen, welche eine Stickstoffdüngung vorzüglich ausnutzen, er ist ein hervorragender Stickstoffhalter. Auch im Gemenge mit Wicken entwickelte sich der Senf nicht besser, als wenn er allein gezogen wurde. (Landw. Versuchsstat. 1897. 48, 455.)  $\omega$

### Blattfleckenkrankheit der Rübe (*Cercospora beticola*).

Von Frank.

Das zuweilen gefährliche Auftreten dieser in der Regel unschädlichen infectiösen Krankheit veranlasste Frank, namentlich die Ursachen des Befallenwerdens junger Rüben (oft z. B. nur ganz bestimmter, von gewisser Herkunft) näher aufzuklären. Es ergab sich, dass die im Herbst entstandene *Cercospora* auf den Blättern der Samenrüben, namentlich aber auf dem Rübensamen, zu überwintern vermag, im Frühjahr, z. B. beim Aussäen, alsbald auskeimt und so die neuen Rübepflanzen inficirt; daher empfiehlt sich die Desinfection des Samens (24 Stunden Einquellen in 2—4-proc. Kupfervitriol-Kalkbrühe). (Ztschr. Rübenz. 1897. 47, 589.)  $\lambda$

### Feldversuche betreffs Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben.

Von Frank.

Verf. fasst die Ergebnisse dieser Versuche nochmals kurz zusammen, empfiehlt bei beginnendem Auftreten von *Phoma Betae* das einmalige Abblatten (auch bei zeitig bestellten Rüben) als sicheres Schutzmittel, und macht besonders auf die Thatsache aufmerksam, dass die Rübepflanzen Störungen durch Verkürzung oder Schwämmerung der Vegetationszeit, durch raschere pflanzliche Arbeit zu einem grossen Theile wieder einzuholen und einzubringen vermögen. (Blätt. Rübenbau 1897. 4, 193.)  $\lambda$

### *Heterodera radicecola*.

Von Stoklasa.

Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass auch diese *Heterodera* ein gefährlicher Parasit ist, die Entwicklung der Rüben in hohem Grade schädigen und die Ernteerträge stark vermindern kanh. (Neue Ztschr. Rübenz. 1897. 38, 265.)  $\lambda$

### Zucht von Zuckerrohr aus Samen.

Von Human und Harrison.

Aus den neueren Versuchen der Verf. ist zu ersehen, dass diese Zucht zwar jedenfalls möglich ist, aber den ursprünglichen Erwartungen kaum entsprechen wird, theils weil die jungen Pflänzchen wenig widerstandsfähig sind (es kommen nur etwa 20 Proc. bis zum Auspflanzen auf das Feld), theils weil sich eine ungewöhnliche Variabilität bemerklich macht, welche die Erzielung constanter (günstiger) Eigenschaften sehr erschwert. (Sugar Cane 1897. 29, 351.)  $\lambda$

Zur Gründung. Von Doerstling. (Blätt.f.Rübenbau 1897. 4, 203.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Bestimmung des Quecksilbers in der Mercurialsalbe.

Von Fonzes-Diacon.

Verf. giebt 1—2 g der Salbe auf ein mit Aether gewaschenes und tarirtes Filter, bringt letzteres in den Soxhlet-Apparat, beschickt denselben mit Aether oder Benzin und taucht den Kolben in warmes Wasser. Nach erfolgter Extraction wird das Filter wieder gewogen, nachdem das Lösungsmittel aus demselben verdunstet ist. Dieses schnell ausführbare und sehr genaue Verfahren hat noch den Vortheil, eine Verfälschung der Salbe mit Lampenruss oder gemahlenem Schiefer sofort erkennen zu lassen. Zum Ueberflusse mag man noch das Quecksilber in Salpetersäure lösen, wobei die genannten Stoffe zurückbleiben. (Bull. Pharm. du Sud-Est; Répert. Pharm. 1897. 3 sér. 9, 291.)  $\omega$

### Ueber Vasogene.

Von Aufrecht.

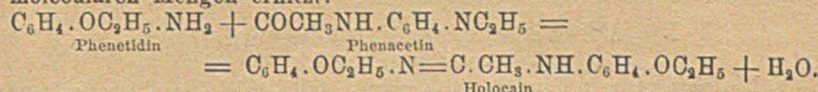
Verf. untersuchte Originalpräparate von Klever und Pearson. Sämmtliche stellten klare, ölige, gelbbraune bis dunkelbraune Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reaction und eigenartigem Geruche dar. Jod-Vasogene Pearson, 10-proc. enthielt 9,87 Proc. Jod, davon freies Jod 4,83 Proc.; 6-proc. enthielt 5,99 Proc., davon freies Jod 4,19 Proc. Jod-Vasogene Klever, 10-proc. enthielt 4,90 Proc., davon freies Jod 1,92 Proc.; 6-proc. enthielt 4,75, davon freies Jod 1,90 Proc. Jodoform-Vasogene Pearson, 3-proc. enthielt 2,98 Proc. Jodoform,  $1\frac{1}{2}$ -proc. enthielt 1,50 Proc. Jodoform-Vasogene Klever, 3-proc. enthielt 2,55 Proc. Jodoform,  $1\frac{1}{2}$ -proc. enthielt 1,34 Proc. Die vielgerühmte Löslichkeit bezw. Emulgirbarkeit war bei den Pearson'schen wie bei den Klever'schen Präparaten in mehr oder weniger vollendetem Maasse vorhanden. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 503.)  $s$

### Ueber Holocain.

Von E. Kennert.

Dieses von den Höchster Farbwerken in den Verkehr gebrachte Anästheticum ist ein Derivat des *p*-Phenetidins und als *p*-Diäthoxyäthyldiphenylamidin zu bezeichnen. Es entsteht, wenn man *p*-Phenetidin

und Phenacetin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel in gleich-molecularen Mengen erhitzt:



Das Holocain kommt als salzsaures Salz in den Handel. Letzteres bildet wasserfreie, farblose, glänzende Krystalle oder ein weisses Krystallpulver; es schmilzt bei 189°. In der wässrigen Lösung ruft Natriumhypochlorit eine fleischfarbene Färbung unter Abscheidung eines violetten Körpers hervor, der in Aether mit burgunderrother Farbe übergeht und nach einiger Zeit dunkelgrün wird. Diese Reaction ist charakteristisch und kann zum Unterschiede von Cocain und Eucain benutzt werden. Während Cocain Kaliumpermanganat nicht entfärbt, sondern nur die das Cocain begleitenden amorphen Nebenalkaloide, wie Cinnamylecgoninmethylester, reducirt Holocain sehr leicht Kaliumpermanganat. (Apoth. Ztg. 1897. 12, 519.)  $s$

### Ueber Hühnereweiss.

Von K. Dieterich.

Für die Haltbarkeit, vor Allem aber für die Löslichkeit des Eiweisses ist es von grosser Wichtigkeit, dass dasselbe fibrinfrei ist. Nach Dieterich's Versuchen enthält das frische Eiweiss durchschnittlich 1 Proc. Fibrin. Im Handel kommen theils defibrinirte, theils fibrinhaltige Eiweissarten vor. Eine Prüfung auf Fibringehalt eines Eiweisses konnte Dieterich aufbauen auf dem Verhalten des fibrinhaltigen und fibrinfreien Eiweisses bezw. des isolirten Fibrins selbst gegen 30-proc. Essigsäure. Reines Eiweiss ist beim Kochen sehr leicht löslich in verdünnter Essigsäure; Fibrin ist unlöslich, und fibrinhaltiges Eiweiss nur theilweise löslich. Zur Prüfung wird 0,1 g Eiweiss zerrieben mit 10 ccm 30-proc. Essigsäure 5 Minuten gekocht. (Pharm. Central-H. 1897. 38, 449.)  $s$

### Zimmtsäure aus Storax und Benzoösäure aus Benzoëharz.

Von Ed. Claassen.

Der Storax wird in einem kupfernen Behälter längere Zeit mit einem Ueberschusse an Natriumcarbonatlösung gekocht und nach dem Erkalten das Gemisch mit soviel Salzsäure versetzt, dass es nur noch schwach, aber deutlich alkalisch reagirt. Hierauf wird nochmals zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das Filtrat, nachdem es, wenn nöthig, eingeeengt ist, mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit heissem Benzin extrahirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten reichlich Zimmtsäure aus. Das von letzterer abgessene Benzin dient wiederholt zur Extraction, so lange es noch Säure liefert. Schliesslich schüttelt man es mehrfach mit verdünnter Natriumcarbonatlösung aus, fällt aus letzterer mittelst Salzsäure die Zimmtsäure, wäscht sie auf dem Filter mit kaltem Wasser und trocknet sie. Während die zuerst erhaltene Säure blendend weiss ist, fällt sie weiterhin öfter gelblich aus, in welchem Falle sie wieder mit Benzin behandelt wird. Dasselbe Verfahren eignet sich zur Gewinnung der Zimmtsäure aus gewissen Sorten Benzoëharz, sowie der Benzoösäure aus letzterem und des Gemisches beider Säuren aus Tolubalsam. (Pharm. Rev. 1897. 15, 136.)  $\omega$

### Anis mit Schierlingsfrüchten.

Von A. Volkart.

Die jüngst durch die Tagespresse gehende Notiz, dass durch eine Firma in Bari 3-Ballen Anis nach Rotterdam eingeführt seien, der stark mit den Früchten von *Conium maculatum* versetzt war, bewog den Verf., Anisproben des Handels zu untersuchen. Er fand, dass von 34 aus Apotheken und Specereihandlungen entnommenen Proben 13 Schierlingsfrüchte in stark wechselnden Mengen enthielten. Der Gehalt an letzteren schwankte von 0,5—18,5 Proc., der an Samen von *Setaria glauca* von 0,6—21,9 Proc. Der am stärksten verunreinigte Anis bestand aus: Anis 43,1; *Conium* 18,5; *Setaria* 21,9; andere Samen 2,2; Spreu etc. 14,3 Proc. Die Verunreinigung ist sehr auffallend, da *Conium* zweijährig, Anis aber eine einjährige Culturpflanze ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass *Conium* in Italien bereits im ersten Jahre Blüthe und Frucht trägt. Sämmtliche durch *Conium* verunreinigte Anisproben entstammten der apulischen Provinz. Grosse Vorsicht ist demnach beim Einkaufe von Anis dringend geboten, da ein mässiger Gehalt an *Conium*früchten schon die bedenklichsten Vergiftungen hervorrufen kann. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1897. 35, 314.)  $s$

Ungt. Glycerini. Von M. Dönhardt. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 504.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Die Alkaloide der schwarzen Lupine.

Von K. Gerhard.

Die schwarze Lupine ist eine erst seit einigen Jahren gezüchtete und constant gebliebene Varietät der gelben Lupine und verdankt ihren Namen dem schwarzen Samen. Die Untersuchung ergab, dass im Samen der schwarzen Lupine zwei Alkaloide vorhanden sind, ein festes und ein flüssiges. Ersteres ist identisch mit dem Lupinin der

gelben Lupine und das flüssige mit dem Lupinidin derselben Art. Ein weiteres Alkaloid war nicht vorhanden. (Arch. Pharm. 1897. 235, 342.) s

### Die Alkaloide der perennirenden Lupine.

Von K. Gerhard.

Die perennirende Lupine wird hauptsächlich als Zierpflanze gebaut. Eine Abart derselben, die vielblättrige Lupine, *Lupinus polyphyllus*, wird neuerdings auch als Futterpflanze und als Stickstoffsammler angebaut. Der Samen ergab bei der Untersuchung im Mittel einen Alkaloidgehalt von 1,18 Proc. Isolirt wurde ein Alkaloid, welches sich identisch erwies mit dem bereits bekannten Rechtslupanin  $C_{15}H_{24}N_2O$  der blauen Lupine. Daneben sind jedoch noch eine oder mehrere anderer Basen vorhanden, deren Isolirung und Untersuchung den Verf. noch beschäftigt. (Arch. Pharm. 1897. 235, 355.) s

### Alkaloide aus dem Samen verschiedener Lupinen.

Von K. Gerhard.

Verf. untersuchte auch noch die Samen von *Lupinus affinis*, *L. albococcineus*, *L. Cruikshanksi*, *L. Moritzianus*, *L. mutabilis* und *L. pubescens*. Diese sämtlichen Sorten sind durch Züchtung entstanden und dienen gärtnerischen Zwecken. Alle enthielten Alkaloide, die sowohl mit Goldchlorid, als auch mit Platinchlorid Doppelsalze lieferten. Letztere zeigten jedoch, wenn man von denen aus *L. mutabilis* absieht, die in den Gold- und Platindoppelsalzen dem Lupanin ähnlich waren, wesentliche Verschiedenheiten von den entsprechenden Doppelsalzen der bis jetzt bekannten Lupinenbasen. Nähere Untersuchung muss noch stattfinden. (Arch. Pharm. 1897. 235, 364.) s

### Einige Bemerkungen

#### über Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt.

Von John Sjöqvist.

Verf. weist darauf hin, wie complicirt die Frage betreffend die Magensäure ist, und mit wie vielen Factoren man bei ihrer Bestimmung zu rechnen hat. Bedenkt man, dass andere im Mageninhalt anwesende Salze von anderen Säuren die Salzsäuremenge dem Gesetze der chemischen Massenwirkung gemäss mehr oder weniger verändern müssen, so muss zugestanden werden, dass eine absolut exacte Bestimmung der Salzsäure in einem Mageninhalt auf kaum zu überwindende praktische Schwierigkeiten stösst. Bis jetzt giebt die Barytmethode die zuverlässigsten Werthe, sei es gewichtsanalytisch oder titrimetrisch. (Ztschr. klin. Med. 1897. 32, 451.) ct

### Die Florence'sche Reaction. (Nebst Bemerkungen üb. Spermin.)

Von C. Posner.

Prof. Florence, der eine mikrochemische Reaction entdeckte, durch welche man menschlichen Samen auch da noch nachweisen könnte, wo die mikroskopische Untersuchung der mit Wasser versetzten, verdächtigen Flecke im Stich lässt, kam bei seinen Nachforschungen darauf, dass auf Zusatz einer sehr jodreichen Jodkaliumlösung (Jod 1,65, Jodkali 2,54, Wasser ad 30) sofort aus dem wässerigen Extract eines Spermaflecks massenhaft Krystalle ausfielen, ausgezeichnet durch ihren dunkelbraunen Farbenton, in der Form zwischen langen, rhombischen Täfelchen und feinen Nadeln schwankend; oft auch zeigten sich Zwillingsbildungen, Drüsen- und Rosettenform. Die Krystallbildung geschieht sofort und im ausgiebigsten Maasse, doch sind die Krystalle nicht gut haltbar, schon Ueberschuss von Wasser, sowie von Jodkaliumlösung, Aether, Alkohol, Säuren und Alkalien zerstören sie leicht. Verf. stellte Versuche an, welche ergaben, dass diese Krystalle als eine Verbindung von Jod mit activem Spermin anzusehen und direct als Jodspermin zu bezeichnen seien. — Für die Praxis würde der Nachweis der Florence'schen Krystalle im Zweifelsfalle immerhin als Unterstützungsmittel anderer Befunde eine gewisse Berechtigung beanspruchen können, aber nicht als ausschlaggebend angesehen werden dürfen. Für die Theorie bleibt von Interesse, dass hier eine Reaction gegeben ist, die im Falle der Anwesenheit von Spermin, dieses mit früher nicht gekannter Schnelligkeit und Leichtigkeit als krystallinische Verbindung nachzuweisen ermöglicht; doch hat Richter gezeigt, dass auch andere Basen eine ähnliche Reaction geben können. (Berl. klin. Wochenschr. 1897, 34.) ct

### Ueber das Vorhandensein einer das Guajakblau reducirenden Substanz in den thierischen Geweben.

Von de Rey-Pailhade.

Verf. zeigt, dass die mittelst Mangandioxyd gebläute Guajakinctur durch frische thierische Gewebe schnell entfärbt wird. Er schliesst hieraus, dass das Ausbleiben der Bläuung der Guajakinctur durch die Gewebe zurückzuführen ist auf eine sofortige Desoxydation des zuerst entstehenden Guajakblaus durch eine stark reducirend wirkende Substanz. Thatsächlich erscheint bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd von Neuem die blaue Färbung. Bemerkenswerth ist, dass die meisten Gewebe neuer Bildung Guajakinctur im Gegentheil direct blau färben. (La Semaine médicale 1897. 17, 266.) w

### Findet ein unmittelbarer

#### Uebergang von Nahrungsfetten in die Milch statt?

Von Hugo Winternitz.

Verf. stellte Versuche an Thieren mit jodirtem Schweinefett an und entscheidet durch den Nachweis des im Milchlact gebundenen Jods die Frage in bejahendem Sinne. (D. med. Wochenschr. 1897. 23, 477.) ct

### Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Paracaseins im künstlichen Magensaft.

Von W. Lindemann.

Verf. constatirt die Thatsache, dass das Paracasein schwerer verdaut wird als das Säurecasein, und dass die Dauer der Verdauung nur einen geringen Einfluss auf die Vollständigkeit der Auflösung ausübt. (Virchow's Arch. 1897. 149, 51.) ct

### Zur Kenntniss der ersten Verdauungsproducte des Eiweiss.

Von Fr. Kutscher.

Im Laufe einiger am Fibrin angestellten Verdauungsversuche vermochte Verf. eine Deuteroalbumose zu isoliren, die in mehreren Reactionen wesentlich von dem durch Kühne-Neumeister aufgestellten Typus der Deuteroalbumosen abwich. Verf. bemerkte, dass Globulin aus Pferdeblutserum, Vitellin, Myosin und Muskelsyntonin aus ihren durch Natriumcarbonat erzielten Lösungen durch diese Deuteroalbumose gefällt wurden, während Serumalbumin und Ovalbumin in ihren neutralen, sauren oder schwach alkalischen Lösungen unbeeinflusst blieben. Das gleiche Fällungsvermögen zeigten Protalbumosen und das klar filtrirte Albumosegemisch des Witte'schen Peptons. Verf. nimmt an, dass durch den Zusatz des Natriumcarbonates das Globulin etc. eine Lösung erfährt, indem es sich in ein lösliches Natronsalz umsetzt. Für diese Umwandlung spricht die relative Beständigkeit der Verbindung, welche nicht durch Verdünnung mit Wasser, sondern erst durch Einleiten von Kohlensäure oder Zufügen von Essigsäure gesprengt werden kann. Auch durch die Albumoselösungen erfährt das Globulinatratron wahrscheinlich eine Zerlegung derart, dass das Natron verdrängt und durch Anlagerung der Albumose an das Globulin eine in alkalischen Flüssigkeiten etwas unlöslichere Verbindung als das Globulin selbst entsteht, der im Uebrigen die anderen Reactionen der Globuline zukommen. Mit Hilfe der Nucleinsäure konnte Verf. eine analoge chemische Umsetzung hervorgerufen und den Beweis liefern, dass durch die Albumosen wirklich Natron aus seinen Verbindungen gedrängt werden kann. — Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Annahme des Verf., dass es zwischen Globulin, Vitellin, Myosin und Albumosen zu globulinartigen Verbindungen kommt, liefern die Beobachtungen Hildebrandt's, der Hundeblutserum mit Somatose versetzte und nach einiger Zeit eine Abnahme der zugefügten Albumosen, dagegen eine Zunahme der Globuline constatiren konnte. Auch hier handelt es sich jedenfalls um eine Verbindung zwischen den angewandten Albumosen und dem Globulin des Serums, die wegen ihres globulinartigen Charakters von Hildebrandt einfach als Globulin bestimmt wurde. (Ztschr. physiolog. Chem. 1897. 23, 115.) w

### Die Aetherschweifelsäuren

#### im Harn unter dem Einflusse einiger Arzneimittel.

Von Max Mosse.

Verf. hat Versuche angestellt, um über den Einfluss von verschiedenen Arzneimitteln auf die Darmfäulnis Aufschluss zu erhalten. Aus denselben geht hervor, dass das Dermatol einen Einfluss auf die Grösse der Aetherschweifelsäureausscheidung nicht ausübt; ebensowenig konnte dies vom Tannigen constatirt werden. Dagegen schien das Tannalbin eine Vermehrung der Aetherschweifelsäuren zu bedingen. Nach Darreichung des von Credé empfohlenen Actols konnte in einer Versuchsreihe am Hunde, trotzdem Obstipation eintrat, eine beträchtliche Verminderung der aromatischen Sulfate erzielt werden. — Die Vermuthung, dasselbe Resultat mit Chlorsilber oder Argonin zu erreichen, bestätigte sich nicht; in Plattenculturen wurde aber der bactericide Einfluss des Chlorsilbers deutlich beobachtet. Alkohol übte keinerlei Einfluss auf die Grösse der Aetherschweifelsäureausscheidung aus. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 160.) w

Das Pyramidon. Von Wilh. Filehne. (Ztschr. klin. Med. 1897. 32, 569.)

Eine neue Zählkammer für Leukocyten. Von R. Friedländer. (D. med. Wochenschr. 1897. 23, 497.)

Zur Behandlung der Nitrobenzolvergiftung. Von Adolf Posselt. (Wiener med. Wochenschr. 1897. 30, 1378.)

Oxycamphor, ein Antidyspnoicum. Von R. Heinz u. O. Manasse. (Therapeut. Beilage No. 6 der D. med. Wochenschr. 1897, No. 27.)

Die Ausscheidung flüssiger Fette durch die Fäces und die Resorption des Milchlactes bei Kindern. Von Wilh. Knöpfelmacher. (Wien. klin. Wochenschr. 1897. 30, 695.)

Ueber die Verluste und chemischen Veränderungen, welche die vegetabilischen Futtermittel in Folge längerer Aufbewahrung bei höheren Temperaturen erleiden. Von H. Weiske. (Landw. Versuchsstat. 1897. 48, 379.)

Versuche über den eventuellen Einfluss steigender Fettbeigaben zum Futter auf die Ausnutzung der in letzterem enthaltenen Nährstoffe. Von A. Wicke und H. Weiske. (Landw. Versuchsstat. 1897. 48, 390.)

Ueber die Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus. Von Th. Pfeiffer u. W. Eber. (Landw. Versuchsstat. 1897. 49, 97.)

Reichliche Injectionen von künstlichem Serum bei ausgedehnten Verbrennungen. Von Tommasoli. (La Semaine médicale 1897. 17, 134.)

Die Anwendung des Holocains in der Augenheilkunde. Von E. Berger. (La Semaine médicale 1897. 17, 251.)