Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 12. Februar 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 13.) No. 5. Jahrgang XXII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Atomgewicht des Aluminiums.

Von J. Thomsen.

Zur Bestimmung des Atomgewichtsverhältnisses zwischen Sauerstoff und Wasserstoff hatte Verf. einerseits das Gewicht Wasserstoff bestimmt, welches ein gegebenes Gewicht Aluminium beim Lösen in Kalilauge entwickelt, andererseits das Gewicht Sauerstoff ermittelt, welches zur Verbrennung des so entwickelten Wasserstoffes erforderlich ist. Das benutzte Aluminium war nicht rein, sondern enthielt in 1 g: 0,98859 g Al, 0,00819 g Si und 0,00322 g Fe. Beim Lösen des Metalles in Kalilauge bildet das Silicium Kieselsäure unter Wasserstoffentwickelung, und zwar entsprechen 4 Atome H je 1 Atom Si, während 1 Atom Al nur 3 Atome H giebt. Das in der Gewichtseinheit Aluminium enthaltene 0,00819 g Silicium entspricht somit 0,01038 g Aluminium, wonach $0{,}98859 + 0{,}01038 = 0{,}99897$ g dasjenige Gewicht siliciumfreien Aluminiums ist, welches dieselbe Wasserstoffmenge entwickeln würde wie 1 g des benutzten Metalles. Weiter ist zu beachten, dass beim Lösen von Aluminium in Kalilauge eine Contraction eintritt, durch welche sich für die benutzte, aus 2 Th. Kalihydrat und 3 Th. Wasser berechnete Kalilauge nach den Bestimmungen des Verf. das totale Volumen der reagirenden Körper um 0,56 ccm für 1 g gelöstes Metall vermindert. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergiebt sich 0,11195 g als das absolute Gewicht des Wasserstoffs, welches 1 g des gelösten Aluminiums entspricht, woraus sich das Atomgewicht des Aluminiums, auf dasjenige des Wasserstoffs als Einheit bezogen, zu $\frac{3.0{,}99897}{0{,}11195} = 26{,}770$ berechnet. In ähnlicher Weise folgt das Atomgewicht des Aluminiums, auf dasjenige des Sauerstoffs = 16 bezogen. Als absolutes Gewicht Sauerstoff, welches 1 g des gelösten Metalls entspricht, ergiebt sich 0,088824 g. Da nun 1 Atom Aluminium $^3/_2$ Atome Sauerstoff zur Oxydation erfordert, so folgt für $O = 16 : Al = \frac{24.0{,}99897}{0{,}88824} = 26{,}992$. Verf. glaubt, dass seine Atomgewichts-Bestimmung eine grössere Garantie bezüglich der Genauigkeit des Resultates bietet, als die älteren Bestimmungen, welche höhere Werthe ergeben hatten. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897*. 15, 447.) *w*

Noch ein Knallgas-Voltameter.

Von Alois Handl.

Dasselbe besteht aus einem längeren graduirten Probirglas, welches durch einen Kork verschlossen wird, in den zwei Platinelektroden und ein dünnes, am äusseren Ende zu einer capillaren Spitze ausgezogenes Glasröhrchen eingesetzt sind. Vor dem Versuche wird dasselbe mit der elektrolytischen Flüssigkeit gefüllt, mit dem Kork verschlossen, wobei der Ueberschuss an Flüssigkeit durch das Glasröhrchen austritt, und dann, den Kork nach unten, an einem Gestell befestigt. Zum Auffangen der durch die Gasentwickelung verdrängten Flüssigkeit stellt man ein Gläschen unter. Mit Kupfervitriollösung erhält man bekanntlich an der Kathode Kupfer, an der Anode Sauerstoff (Röhre A). Ersetzt man hierauf die Kupfervitriollösung wieder durch angesäuertes Wasser und leitet man den Strom in entgegengesetzter Richtung durch, so wird jetzt an der Anode Kupfer aufgelöst; an der Kathode entwickelt sich Wasserstoff (B). Wendet man gleichzeitig neben A und B noch eine dritte Röhre mit angesäuertem Wasser an, so kann man cet. par. in den 3 Röhren Gasmengen erhalten, deren Volumina sich wie 1 : 2 : 3 verhalten, und die sich als Sauerstoff, Wasserstoff und Knallgas zu erkennen geben. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1897*. 10, 304.) *η*

Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.

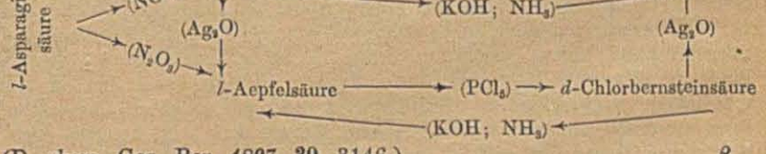
Von E. Rimbach.

Verf. hat eine Anzahl von Cadmiumdoppelchloriden darauf hin untersucht, wie dieselben sich gegen Wasser verhalten. Er fasst die Resultate seiner Untersuchungen folgendermaassen zusammen: Die äquimolecularen Doppelsalze des Chlorcadmiums mit Ammonium- und Kaliumchlorid haben nicht, wie bisher nach v. Hauer angenommen wurde, gleichmässig die Formel $RCl.CdCl_2.{}^1/_2 H_2O$; es krystallisirt vielmehr das Ammoniak wasserfrei als $NH_4Cl.CdCl_2$, das Kaliumsalz mit 1 Mol. H_2O als $KCl.CdCl_2.H_2O$. Damit übereinstimmend ist die Krystallform der Salze eine verschiedene. Von den untersuchten Doppelchloriden wurden die Verbindungen $4(NH_4Cl).CdCl_2$ und $4(KCl).CdCl_2$ durch Wasser zersetzt. Die Zersetzung verläuft bei beiden derart, dass bei niederen Temperaturen eine Spaltung in das äquimoleculare Doppelsalz $RCl.CdCl_2$ und RCl eintritt, bei höherer Temperatur bildet sich aus diesen Körpern die Verbindung $4(RCl).CdCl_2$. Für die Temperaturgrenzen von etwa -3^0 bis $+105^0$ befinden sich beide Doppelsalze stets noch innerhalb ihres Umwandlungs-Intervalles. Nicht zersetzt werden durch Wasser die Doppelchloride $NH_4Cl.CdCl_2$, $KCl.CdCl_2.H_2O$, $BaCl_2.2(CdCl_2).5H_2O$, $BaCl_2.CdCl_2.4H_2O$, $MgCl_2.2(CdCl_2).12H_2O$, sie befinden sich demnach von etwa 0^0 bis zur Siedehitze der Lösung ausserhalb ihres Umwandlungs-Intervalles. Bei der Diffusion zerfallen diese unzersetzt löslichen Doppelsalze so, dass das Chlorcadmium als der schwerer diffundirende Bestandtheil erscheint. Bei sämmtlichen unzersetzt löslichen Doppelchloriden ist der Werth $\frac{dP}{dt}$, die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur, bedeutend höher, als bei den Einzelsalzen; allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und ihrer Componenten sind nicht festzustellen, dieselben ändern sich mit der Temperatur und der angewendeten Definition der Löslichkeit. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3073.) *β*

Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

Von P. Walden.

Nachdem Verf. in einer früheren Arbeit die umwandelnde Wirkung des Phosphorpentachlorids (und -bromids) constatirt, ferner in einer zweiten Abhandlung die Inversion mit Hülfe des Ammoniaks (und der Amine) bei weiterem Abbau des Zwischenproductes nachgewiesen hatte, wird in der vorliegenden Arbeit eine weitere, nach Ansicht des Verf. die einfachste Methode mitgetheilt, durch welche es gelingt, aus ein und demselben activen Halogenderivate durch den gleichen Substitutionsvorgang (directer Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe) und durch ganz analog gebaute Agentien (Silberoxyd und -carbonat, sowie Kalihydrat), ohne die Bildung von Zwischenproducten sowohl das rechts-, als auch das linksdrehende Hydroxyderivat zu gewinnen. Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dass bei der Substituirung des Halogens (Chlor oder Brom) durch Hydroxyl in Gegenwart der Verbindungen des Silbers eine Oxysäure von gleicher Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial entsteht. Als Schlussresumé ergiebt sich Folgendes: 1. In chemischer Beziehung ist die Wirkung des Silberoxyds (Silbercarbonats) identisch mit der des Kalihydrats, indem in beiden Fällen ein Ersatz des Halogens durch Hydroxyl stattfindet. Dagegen ist 2. diese Wirkung gerade entgegengesetzt in Bezug auf das nachherige polarimetrische Verhalten der resultirenden Oxysäure, indem 3. die Drehungsrichtung nicht geändert erscheint, d. h. die der activen Halogensäure ist, wenn durch Silberoxyd hydroxylirt wurde, dagegen 4. sich umkehrt, wenn die Einführung der Hydroxyle durch Kalihydrat geschah. Schematisch lassen sich die vom Verf. entdeckten Umwandelungsreactionen der optischen Antipoden durch das nachstehende Bild darstellen:



(D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3146.) *β*

Ueber die Pentanlampe Dibdin's als Lichteinheit.

Eine Commission von 8 englischen Fachleuten hat die Unbrauchbarkeit der Dibdin'schen Pentanlampe als Lichteinheit in einer sehr ausgedehnten Untersuchung festgestellt. Sie giebt ca. 10 Proc. mehr Licht als der Erfinder behauptet (10 engl. Kerzen). Die Leuchtkraft verschiedener Lampen ist ungleich; dieselbe Lampe giebt an verschiedenen Tagen verschiedene Werthe, die Lichtstärke wechselt sehr mit der Stellung

der Lampe und des Cylinders, Flammenhöhe und Temperatur des Carburators. (Gas World *1898.* 28, 89.) *bb*

Uebersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform. Von W. W. J. Nicol. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897.* 15, 397.)

2. Anorganische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss des Chromsulfids und der Sulfochromite.

Von R. Schneider.

Nach Berzelius wird reines Chromsulfid Cr_2S_3 erhalten, indem man Chromoxyd mit Kaliumpolysulfuret zusammenschmilzt und der erkalteten Schmelze durch Wasser das Schwefelkalium entzieht. Nach dem Verf. entsteht hierbei indess nicht reines Chromsulfid, sondern als Hauptproduct Kaliumsulfochromit, also ein wahres Sulfosalz, dem beim Behandeln mit Wasser allmälich das Schwefelkalium vollständig entzogen wird unter Bildung des Sulfids. Ueber die alkalischen Sulfochromite ist bisher wenig bekannt, was den Verf. zu einem Studium derselben veranlasste. Kaliumsulfodichromit K_2S, $2\,Cr_2S_3$ oder $K_2Cr_4S_7$ wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Th. neutralem Kaliumchromat mit 24 Th. reinem Kaliumcarbonat und 24 Th. Schwefel im bedeckten Tiegel über der Gebläselampe. Die geschmolzene Masse ist etwa 20 Minuten bei heller Rothgluth in Fluss zu erhalten und muss dann langsam erkalten. Das Kaliumsulfodichromit bildet metallglänzende, röthlich blaugraue Krystalle von hexagonaler Form. Die Verbindung ist an der Luft völlig haltbar und erfährt auch beim Erhitzen unter Luftabschluss keine Veränderung. Bei längerer Berührung mit Wasser giebt sie Schwefelkalium ab. Beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erfolgt eine Reaction nach der Gleichung: $K_2Cr_4S_7 + H_2 = K_2Cr_4S_6 + H_2S$, wobei die Krystalle ihre Form und ihren Glanz unverändert behalten, die Farbe aber aus blaugrau in dunkelstahlgrau übergeht. Wird reines krystallisirtes Kaliumsulfodichromit bei möglichstem Abschluss der Luft mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) behandelt, so wird schliesslich alles Kalium des Sulfosalzes ausgezogen ohne bemerkenswerthe Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Dabei bleibt die Krystallform unverändert, während die Farbe in reines grau übergeht. Jedenfalls entsteht die dem Kaliumsalz entsprechende Sulfosäure, das Hydrogen-Sulfodichromit $K_2Cr_4S_7 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2Cr_4S_7$. In Berührung mit Luft erleidet diese unbeständige Verbindung eine Zersetzung nach der Gleichung: $H_2Cr_4S_7 + O = H_2O + Cr_4S_7$. Die Verbindung Cr_4S_7 wird bei Steigerung der Temperatur unter Bildung von reinem Chromsulfid Cr_2S_3 zersetzt: $Cr_4S_7 = 2\,Cr_2S_3 + S$. — Natriumsulfochromit $Na_2S.Cr_2S_3$ oder $Na_2Cr_2S_4$ entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Th. neutralem Kaliumchromat, 25—30 Th. trockener Soda und ebenso viel Schwefel; besonders schön und merkwürdiger Weise völlig kaliumfrei resultirt es, wenn die Hälfte der Soda durch reine Potasche ersetzt wird. Das Salz bildet sehr zarte und dünne rothe Blättchen, wird im Wasserstoffstrom bei dunkler Rothgluth nicht verändert und giebt beim Behandeln mit Salzsäure unter Luftabschluss das Hydrogen-Sulfochromit $H_2Cr_2S_4$. Im Natrium-Sulfochromit kann das Natrium durch Schwermetalle ersetzt werden, womit ein neuer Weg zur Darstellung zahlreicher Sulfochromite mit Schwermetallen gegeben ist. Vertheilt man 1 Th. der Natriumverbindung in etwa 30 Th. Wasser und fügt unter stetem Rühren eine verdünnte Lösung von 1,219 Th. Silbernitrat hinzu, so verwandelt sich die Verbindung schnell in ein braunschwarzes Pulver, während das Silber aus der Lösung verschwindet. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $Na_2Cr_2S_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2Cr_2S_4$. Das Silbersulfochromit ist luftbeständig, wird von Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht angegriffen, von starker Salpetersäure aber unter Schwefelabscheidung zersetzt. Verf. bespricht weiter noch das Cuprisulfochromit $CuCr_2S_4$ und das Bleisulfochromit $PbCr_2S_4$. (Journ. prakt. Chem. *1897.* 56, 401.) *w*

Zur Kenntniss der eisensauren Salze.

Von L. Moeser.

Verf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Kaliumferrats und empfiehlt für die Gewinnung eines reinen Präparats das folgende Verfahren. 80—90 g frisch dargestelltes, zwischen Fliesspapier abgetrocknetes, manganfreies Eisenhydroxyd werden mit 100 g Wasser und 50 g mit Alkohol gereinigtem Aetzkali angerührt; in die kalte Mischung trägt man allmälich 50 g Brom ein, fügt nach und nach festes Aetzkali bis zur Sättigung hinzu, wobei die Flüssigkeit sich nicht zu stark erwärmen darf, giebt schliesslich noch einen Ueberschuss von 20 g Aetzkali hinzu, erwärmt vorsichtig unter Umrühren $^1/_2$ Stunde lang auf 60° und lässt erkalten. Sodann schöpft man das an der Oberfläche ausgeschiedene Kaliumferrat auf poröse Porzellanplatten, lässt trocknen und befreit das Präparat hierauf vom beigemengten Aetzkali durch Decantiren mit 96-proc. Alkohol. Von noch beigemengtem Bromkalium befreit man es zum grössten Theil, indem man das mittelst Aether gewaschene und getrocknete eisensaure Kalium wieder in Wasser löst (50 g in 100—200 g Wasser) und aus der Lösung durch Eingiessen derselben in überschüssigen 85-proc. Alkohol (etwa 3 l) ausfällt, wobei das Bromkalium gelöst bleibt. Das so erhaltene möglichst reine Kaliumferrat ist ein röthlich-schwarzes, nur wenig hygroskopisches Pulver, das sich an der Luft einige Zeit unzersetzt hält und in gut schliessenden Gefässen Jahre lang unverändert bleibt. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch und hat denselben Geschmack und Ozongeruch wie Kaliumpermanganatlösung. Merkwürdigerweise wirkt die verdünnte Lösung auf Papier, Holz etc. langsamer oxydirend als eine Kaliumpermanganatlösung. Die concentrirte wässerige Kaliumferratlösung zersetzt sich äusserst rasch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, während die stark verdünnte sich Stunden lang unzersetzt hält. Beim Erhitzen auf etwa 250° zersetzt sich das Kaliumferrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Hinterlassung von grünlichem Kaliumferrit. Eine sofortige Zersetzung des Ferrats wird bewirkt bei Zusatz von Säuren und sauer reagirenden Salzen, ferner durch Ammoniak, Ammoniumsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Ammoniak wird von Kaliumferratlösung schon in der Kälte oxydirt unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Diese Reaction kann zur Unterscheidung von Ferrat und Permanganat dienen, da letzteres erst in der Hitze auf Ammoniak einwirkt.

Das Natriumferrat ähnelt sehr dem Kaliumsalze; es ist eine schwarzrothe, in Wasser mit tiefrother Farbe lösliche Masse und in Lösung ebenso zersetzlich. Von dem Kaliumferrat unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dass es nicht aus seiner wässerigen Lösung mit Aetznatron in fester Form ausgeschieden werden kann. — Baryumferrat wird beim Fällen einer Ferratlösung mit Chlorbaryum als dunkelrother amorpher Niederschlag erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und daher viel beständiger als andere eisensaure Salze. Die sonstigen Literaturangaben über eisensaures Baryum sind meist unrichtig und auf einen bedeutenden Gehalt des Salzes an Baryummanganat zurückzuführen. (Journ. prakt. Chem. *1897.* 56, 425.) *w*

Ueber Tripelnitrite einiger Metalle. Von C. Przibylla. (Ztschr. anorgan. Chem. *1897.* 15, 419.)

3. Organische Chemie.

Ueber Biuret und Biuretreaction.

Von H. Schiff.

Nach dem Verf. bietet die Zersetzung des salzsauren Harnstoffs eine bequeme und reichliche Quelle für Biuret. Man sättigt trockenen Harnstoff mit trockener Salzsäure, mässigt, sobald eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten ist, den Salzsäurestrom und erwärmt nun sehr langsam höher, wobei in den meisten Fällen das Ganze erst breiig, dann fest wird. Nähert sich die Temperatur 135°, so wird die Flamme entfernt oder der Gasstrom abgeleitet. Für 100 g Harnstoff, der in öligem Zustande eine Schicht von etwa 1 cm Höhe bilden soll, ist die Operation in 1 Stunde beendet. Man saugt die Salzsäure mittelst Wasserluftpumpe ab und zieht die weisse Masse mit Wasser aus. Der 65—70 Proc. des Harnstoffs betragende Rückstand besteht zu $^2/_3$ aus Biuret, zu $^1/_3$ aus Cyanursäure. Zur Trennung beider Körper suspendirt man das Gemisch in der 10-fachen Menge starken siedenden Alkohols, fügt für je 10 g Reactionsproduct die siedende alkoholische Lösung von 6 g Kalihydrat hinzu, erhitzt am Rückflusskühler zum beginnenden Sieden, giesst die Lösung des Biuretkali von dem ungelöst gebliebenen Kaliumcyanurat ab, neutralisirt sie genau mit Salzsäure und destillirt den Weingeist ab, bis Krystalle von Chlorkalium erscheinen. Man giesst von dem beim Erkalten sich ausscheidenden Chlorkalium ab, destillirt fast bis zur Trockene und löst den Rückstand in wenig heissem Wasser, so dass beim Erkalten das Chlorkalium gelöst bleibt, während das meiste Biuret auskrystallisirt.

Der Wassergehalt des Biurets wird gewöhnlich zu 1 Mol. = 14,87 Proc. angegeben; Verf. fand indess stets nur 12,2—12,3 Proc. Wasser. Als Schmelzpunkt des Biurets wird 190° und darunter angegeben; chemisch reines Biuret schmilzt indess bei 192,5—193°. — Verf. bespricht weiter eine Reihe von Metallderivaten des Biurets und behandelt dann eingehend die sog. Biuretreaction, also die purpurfarbene Lösung, welche entsteht, wenn man der Biuretlösung Kupfersulfat und dann Kalilauge zusetzt. Bekanntlich ist die Bezeichnung „Biuretreaction" auch allgemein da angewendet worden, wo andere organische Substanzen mit Kupfersalz und Kali ähnliche Färbungen bewirken. Nach dem Verf. muss eine zur Biuretreaction geeignete Verbindung mindestens zwei Gruppen $-CO.NH_2$, $-CS.NH_2$, $-C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, zum Theil auch $-CH_2.NH_2$ in offener Kette, nicht in ringförmiger Bindung enthalten, und diese Gruppen dürfen unter sich durch nicht mehr als ein Atom Kohlenstoff oder Stickstoff vereinigt sein. Bei der Vereinigung durch mehrere solche Atome (Succinamid, Hydrazodicarbonamid etc.) tritt die Reaction nicht ein. Es ist aber nicht nöthig, dass in den beiden Gruppen $-C\begin{smallmatrix}\diagup\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ die beiden Valenzen des Kohlenstoffs in gleicher Weise gesättigt seien; beispielsweise giebt Thiobiuret $NH\begin{smallmatrix}\diagup CS.NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{smallmatrix}$ die violettrothe Reaction. Als Grundtypen für die Verbindungen, welche die Biuretreaction geben können, sind die folgenden zu betrachten:

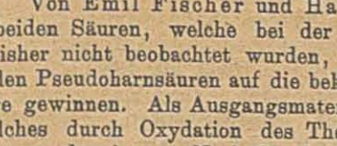
$NH\begin{smallmatrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{smallmatrix}$	$CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\ \mid\\ CO.NH_2\end{smallmatrix}$
Biuret.	Malonamid.	Oxamid.

(Lieb. Ann. Chem. *1897.* 299, 286.) *w*

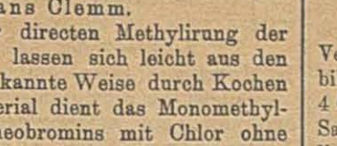
Ueber 1-Methyl- und 1,7-Dimethylharnsäure.

Von Emil Fischer und Hans Clemm.

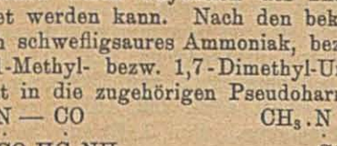
Diese beiden Säuren, welche bei der directen Methylirung der Harnsäure bisher nicht beobachtet wurden, lassen sich leicht aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren auf die bekannte Weise durch Kochen mit Salzsäure gewinnen. Als Ausgangsmaterial dient das Monomethylalloxan, welches durch Oxydation des Theobromins mit Chlor ohne Mühe bereitet werden kann. Nach den bekannten Reactionen entsteht daraus durch schwefligsaures Ammoniak, bezw. schwefligsaures Methylamin, das 1-Methyl- bezw. 1,7-Dimethyl-Uramil, welche beide durch Kaliumcyanat in die zugehörigen Pseudoharnsäuren übergehen.



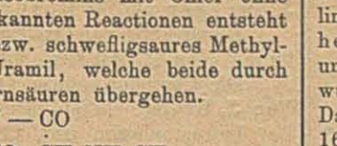
1-Methyluramil.



1,7-Dimethyluramil.



1-Methylpseudoharnsäure.



1,7-Dimethylpseudoharnsäure.

Bei letzteren kann die Wasserabspaltung in zweierlei Weise erfolgen, je nachdem die Amidgruppe der Seitenkette mit dem in 4 oder 6 befindlichen Carbonyl in Reaction tritt. Im ersteren Falle würde die 1-Methyl-, im anderen die 3-Methylharnsäure resultiren. Es hat sich nun gezeigt, dass vorzugsweise der erste Vorgang eintritt. Desgleichen wird aus der Dimethylpseudoharnsäure als Hauptproduct die 1,7-Dimethylharnsäure gebildet. — Die 1-Methylharnsäure ist das vierte, mithin das letzte von der Theorie vorausgesehene Monomethylderivat der Harnsäure. Von den der Theorie nach vorhandenen 6 Isomeren der dimethylirten Producte sind jetzt 5 bekannt (mit Einschluss der neuen 1,7-Verbindung). Die 1,7-Dimethylharnsäure steht zum Paraxanthin in demselben Verhältnisse, wie die 3,7-Dimethylverbindung zum Theobromin. Bemerkenswerth ist noch die leichte Verwandlung der 1-Methylharnsäure in die 1,3-Dimethylverbindung durch Alkylirung auf nassem Wege. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3089.) *β*

Ueber eine neue Synthese des Tyrosins.

Von E. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey.

Erlenmeyer hat schon früher aus der durch Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure entstehenden Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction mit Natriumamalgam das Benzoylphenylalanin und daraus durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr das Phenylalanin dargestellt. In analoger Weise haben die Verf. das Tyrosin gewonnen, indem sie statt des Benzaldehyds den *p*-Oxybenzaldehyd in Reaction brachten. Bereits auf dem Wasserbade verbindet sich letzterer mit der Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendigt, es bildet sich dabei ein gelbes Lactimid. Durch Aufspaltung mit Natronhydrat auf dem Wasserbade erhält man daraus die *p*-Hydroxy-*α*-benzoylamidozimmtsäure, und diese geht bei Reduction mit Natriumamalgam in Benzoyltyrosin über. Erhitzt man dieses einige Stunden im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure, so erhält man eine stark roth gefärbte Reactionsflüssigkeit. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von der Benzoësäure ab, zieht das Filtrat mit Aether aus und dampft ein. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt. Man dampft nun ein, bis sich in der Hitze Krystalle abzuscheiden beginnen, und setzt zur Bindung der Salzsäure Ammoniak hinzu, wodurch das freie Tyrosin abgeschieden wird. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 2981.) *β*

Allylsenföl aus den Wurzeln v. Cochlearia Armoracia (Meerrettig).

Von J. Gadamer.

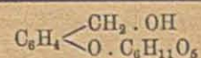
Das aus den Wurzeln des Meerrettigs sich entwickelnde Senföl ist Allylisosulfocyanat, wie Hubatka[1]) erwiesen hat. Dagegen ist noch unbekannt, durch die Spaltung welches Glykosides dasselbe entsteht. Auch dem Verf. ist es nicht gelungen, Sinigrin oder ein ähnliches Glykosid im Meerrettig direct nachzuweisen. Jedoch sprechen für die Gegenwart von Sinigrin folgende Thatsachen: Aus dem auf geeignete Weise gereinigten Wurzelextracte wurde Senfölsilbersulfat durch Zusatz von Silbernitrat erhalten. Erstere Verbindung gab dann in Ammoniak gelöst im Vacuum gut ausgebildete Krystalle der Formel $C_4H_5NAg_2O_4 + 2NH_3$, identisch mit der aus Sinigrin analog dargestellten Verbindung. Hieraus ist zu schliessen, dass in dem gesuchten Alkaloid Myronsäure enthalten sein muss. Die mit Salzsäure befeuchtete Asche des Extractes gab am Platindraht eine reine Kaliumflamme, so dass Natrium als Base für die Myronsäure ausgeschlossen erscheint. (Arch. Pharm. *1897.* **235**, 577.) *s*

Zur Kenntniss des Helicins.

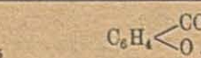
Von Th. van Waveren.

Helicin wurde zuerst von Piria[2]) durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,160 auf Salicin gewonnen:

[1]) Lieb. Ann. Chem. **47**, 153. [2]) Lieb. Ann. Chem. **56**, 64.



Salicin



Helicin

Verf. gewann es auf dieselbe Weise. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es weisse, nadelförmige, bei 175° schmelzende Krystalle der Formel $4\,C_{13}H_{16}O_7 + 3\,H_2O$. Auf dieselbe Weise von den halogensubstituirten Salicinen zu Chlor-, Brom- und Jodhelicinen zu gelangen, wollte nicht gelingen, da keine einheitlichen Producte erhalten wurden. Das Monobromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7$ wurde erhalten, indem die Einwirkung der HNO_3 unterbrochen wurde, sobald sich das Bromsalicin gelöst hatte. Dann wurde verdünnt, mit NH_3 neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Bromhelicin bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren weisse, bei 160° schmelzende Nadeln. Chlor- und Jodsalicin lieferten bei gleicher Behandlung Producte, die sich als Gemische der gesuchten Helicine mit anderen Verbindungen erwiesen. — Chlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7$ wurde erhalten, indem in eine gesättigte Helicinlösung bei 0° ein langsamer Chlorstrom geleitet wurde; es resultirt sogleich ein Krystallbrei von Chlorhelicin. Umkrystallisirt bildet es nadelförmige, bei 166° schmelzende Krystalle. Die Darstellung eines einheitlichen Jodhelicins ist bis jetzt nicht gelungen. (Arch. Pharm. *1897.* **235**, 561.) *s*

Die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele.

Von J. Bertram und E. Gildemeister.

Die Verf. wenden sich gegen die von H. Erdmann, E. Erdmann und P. Huth unter obigem Titel veröffentlichte Untersuchung[3]) und berichtigen zunächst die Angabe der Genannten, dass aus der von Jacobsen entdeckten Chlorcalciumverbindung des Geraniols durch Zersetzen mit Wasser kein reines Geraniol gewonnen werden könne, da stets chlorhaltige, unangenehm riechende Nebenproducte entständen. Man verreibt sorgfältig 200 g Palmarosaöl mit 200 g trockenem, staubfrei gepulvertem Chlorcalcium, stellt das Gemisch, wenn es zu erstarren beginnt, im Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort, zerkleinert dann die feste Masse, verreibt sie mit wasserfreiem Aether, Benzol oder Petroläther, saugt sie auf einem Filter mit der Luftpumpe ab und befreit sie durch wiederholte Behandlung mit Aether etc. von dem nicht in Verbindung gegangenen Oele. Die erhaltene schneeweisse Substanz, ein Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und Chlorcalcium, wird mit Wasser zerlegt und das ausgeschiedene Rohgeraniol 2—3 Mal mit lauwarmem Wasser gewaschen, worauf das Oel ganz chlorfrei ist und bei der Destillation im Vacuum chemisch reines Geraniol liefert. Der Siedepunkt desselben ist 121° bei 18 mm Druck, während H. und E. Erdmann 110,5—111° bei 16 mm Druck angeben. Weiter bestreiten die Verf. die Richtigkeit der Angaben von Erdmann und Huth, dass das Handelsgeraniol Citronellol enthielte, verwahren sich dagegen, dass sie behauptet hätten, dass das Rhodinol aus echten Geraniumölen nicht identisch sei mit dem Rhodinol aus Rosenöl, und wenden sich dann gegen den Vorschlag Erdmann's, den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ fernerhin nicht mehr Geraniol, sondern Rhodinol zu nennen. Abgesehen davon, dass über den Begriff „Rhodinol" heute noch keine Uebereinstimmung herrsche, rührten die Benennungen „Geraniol" für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und „Citronellol" für den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ von den Entdeckern dieser Verbindungen (Jacobsen und Dodge) her, entsprächen also den gebräuchlichen Prioritätsregeln. (Journ. prakt. Chem. *1897.* **56**, 506.) *w*

Zur Rhodinolfrage.

Von Th. Poleck.

Der gegen die Benennung des im Rosenöl enthaltenen Alkohols mit dem vom Verf. und Eckart vorgeschlagenen Namen „Rhodinol" erhobene Widerspruch *(vergl. vorstehendes Referat)* giebt dem Verf. Veranlassung, auf die in seinem Laboratorium ausgeführte erste Untersuchung des Rosenöls durch Eckart zurückzugehen. Der Inhalt der Arbeit ist bereits an anderer Stelle in der „Chemiker-Zeitung"[4]) mitgetheilt worden. (Journ. prakt. Chem. *1897.* **56**, 515.) *w*

Beiträge zur Kenntniss der ätherischen Oele.

Von E. Gildemeister und K. Stephan.

Mandarinenöl. Durch Pressung aus den Fruchtschalen der Mandarine (Citrus madurensis) gewonnen, beginnt bei 175° zu sieden und geht bis auf einen kleinen Rest bis 179° über. Der Hauptbestandtheil ist Dipenten, daneben in sehr geringer Menge Citral und anscheinend noch Citronellal. — Culilawanöl aus der Rinde von Cinnamomum Culilawan. Nach Destillation mit Wasserdampf wurden 4 Proc. eines stark nach Eugenol riechenden Oeles vom spec. Gew. 1,051 erhalten. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Eugenol mit wenig Methyleugenol und geringen Mengen noch nicht bestimmter Körper. — Rosmarinöl. Nach den Untersuchungen der Verf. sind an ein reines Rosmarinöl folgende Anforderungen zu stellen: 1. Das spec. Gewicht liegt über 0,900 bei 15°. 2. Das Oel selbst, ebenso wie die bei der Destillation zuerst übergehenden 10 Proc. sollen rechtsdrehend sein. 3. Ein Theil Oel soll mit ½ Th. 90-proc. und mit 10 Th. 80-proc. Weingeist klare Lösungen geben. Rosmarinöl wird in grossen Mengen zum Denaturiren von Olivenöl und als Zusatz zum Spiritusdenaturirungsmittel gebraucht.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* **21**, 218. [4]) Vergl. Chem.-Ztg. *1898.* **22**, 23.

Das von der Steuerbehörde geforderte spec. Gew. 0,880—0,900 lässt nicht nur verfälschte Oele zu, sondern schliesst alle reinen Oele aus, da deren spec. Gewicht zwischen 0,900—0,915 liegt. — Aetherisches Oel der Beeren von Schinus molle. Aus Mexico bezogene Früchte lieferten bei der Destillation 5,2 Proc. eines dünnflüssigen, nach Phellandren riechenden ätherischen Oeles. Dasselbe besteht grösstentheils aus Phellandren — sehr viel Rechts- und wenig Links-Phellandren — und geringen Mengen von Carvacrol. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 589.) *s*

Ueber die beiden Thiosulfonsäuren des Naphthalins, sowie *o*-Toluolthiosulfonsäure.

Von J. Troeger und W. Grothe.

Von den Thiosulfonsäuren der Benzolreihe sind bislang nur die des Benzols und des Toluols (1,4) in Form ihrer Salze bekannt; dieselben werden durch Einwirkung von wässeriger Kaliumsulfidlösung auf die Chloride der entsprechenden Sulfonsäuren oder durch längere Behandlung der sulfonsauren Salze mit Schwefel erhalten. Die Verf. haben die Thiosulfonsäuren des Naphthalins und Toluols (1,2) dargestellt. Die Gewinnung der reinen Salze dieser Säuren ist schwierig, da ihnen gute Krystallisationsfähigkeit abgeht. Das Salz der α-Naphthalinthiosulfosäure entsteht bei Einwirkung von Kaliumsulfid mit α-Naphthalinsulfochlorid: $C_{10}H_7SO_2Cl + K_2S = C_{10}H_7SO_2SK + KCl$. Es bildet schmutzig weisse, krystallwasserfreie Blättchen und ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Das in gleicher Weise gewonnene Kaliumsalz der β-Naphthalinthiosulfosäure bildet kleine weisse, ebenfalls wasserfreie Krystallblättchen. Durch Einwirkung von *o*-Toluolsulfonchlorid auf concentrirte wässerige Natriumsulfidlösung in der Wärme wurde das Natriumsalz der *o*-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_7SO_2SNa$ als schmutzig graues Krystallpulver erhalten. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 470.) *w*

Ueber Rübenharzsäure.

Von Andrlik und Votocek.

Diese, in jeder Hinsicht an die Harzsäuren erinnernde Substanz findet sich in der Rübe selbst, im Diffusionssafte, im Schlamme der Anwässer, im Saturationsschlamme, im Schaume der Schnitzelpressen, und besonders (10—20 Proc.) im Schaume der Abfallwässer, und zwar theils in freiem Zustande, theils gebunden. Sie ist vermuthlich identisch mit dem von Kollrepp als „Isocholesterin" bezeichneten Stoffe, nicht aber mit dem Cholesterin von Lippmann, das ein wirkliches Phytosterin war. Zur Darstellung extrahirt man den getrockneten pulverigen Abfallwässer-Schaum mit alkoholischem Kali, zersetzt die eingedampfte Masse mit Salzsäure, trocknet den mit Wssser gewaschenen Niederschlag, befreit ihn mit Benzin oder Ligroin von Fettsäuren, löst in siedendem Alkohol, entfärbt mit Spodium und lässt krystallisiren. Die mehrmals umkrystallisirte Substanz bildet dünne, farblose, seidenglänzende Nadeln und hat die Formel und Moleculargrösse $C_{22}H_{36}O_2 . H_2O$; das Wasser entweicht bei 100—105°. Sie schmilzt bei 299—300°, wobei eine Flüssigkeit und Nadeln vom Schmelzp. 241° entstehen, und verbrennt unter Harzgeruch schwierig und langsam zu einer schwarzen Kohle. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem 96-proc. Alkohol (in 180 Th.), leicht löslich in heissem Alkohol und höheren Alkoholen und wenig löslich in Methylalkohol; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = + 74,3$ bis $+ 78,8°$. Sie ist schwach sauer und zeigt die Farbenreactionen der Harzsäuren. Der Kalischmelze bei 300° widersteht sie; welche Producte bei der Oxydation, Reduction und bei Einwirkung der Halogene gebildet werden, steht noch nicht genügend fest. Die alkoholische Lösung, mit wasserfreier Potasche gekocht und concentrirt, giebt das saure Salz $(C_{22}H_{35}KO_2)_3 . C_{22}H_{36}O_2$ in feinen Blättern, die sich leicht in Alkohol und wenig in Wasser lösen; die wässerige Lösung giebt beim Schütteln starken Schaum, die alkoholische ist stark rechtsdrehend und liefert mit Wasser versetzt eine Gallerte. Das Natriumsalz verhält sich ähnlich. Die sauren Salze der Erdalkalien krystallisiren in feinen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln. Das Zink-, Kupfer- und Silbersalz ist amorph. Beim rückfliessenden Kochen mit Eisessig entsteht eine krystallinische Verbindung vom Schmelzp. 258°. Essigsäureanhydrid ergiebt jedoch ein gemischtes Anhydrid $C_{22}H_{35}O_2 . C_2H_3O$ in weissen Schuppen vom Schmelzp. 206°; einige Grade oberhalb 206° erstarrt es zu einer selbst bei 330° nicht wieder schmelzenden Masse. Aus Weingeist umkrystallisirt, liefert es Nadeln vom Schmelzp. 260°, die in heissem Essigsäureanhydrid gelöst, wieder die ursprünglichen Schuppen vom Schmelzp. 206° zurücklietern. Die Substanz ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem 96-proc. Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform und zeigt $[\alpha]_D^{20} = + 76,5°$. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 248.) λ

Ueber eine neue Eigenschaft des Digitalins.

Von A. Petit.

Verf. hat gemeinsam mit Polonowsky eine Untersuchung über das krystallisirte Digitalin begonnen und dabei gefunden, dass ein absolut reines, gut krystallisirtes Präparat auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkte. 2-proc. Lösung in 95-proc. Alkohol besitzt bei 18° C. $[\alpha]_D = + 11,6°$, in Chloroform ist das Drehungsvermögen noch stärker, für 2-proc. Lösung $[\alpha]_D = + 17,2°$. Gut krystallisirtes Digitoxin deutscher Herkunft gab ausser demselben Schmelzpunkte und denselben chemischen Reactionen auch das gleiche Drehungsvermögen in alkoholischer wie in Chloroform-Lösung, wodurch die Identität beider Körper definitiv erwiesen wäre. (Bull. gén. de Thérap. *1897*; Pharmacie etc. 2, 748.) *sp*

Zur Kenntniss der *p*-Alkoxychinolin-Alkylate. Von Ad. Claus und H. Howitz. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 438.)

Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen. Von J. Troeger und V. Hornung. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 445.)

Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge. Von R Müller. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 475.)

Die Camphoronsäure, Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure. Von J. Bredt. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 131.)

Isoacetophoron und Camphoron. Von J. Bredt und R. Rübel. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 160.)

Zur Kenntniss des Camphorphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds. Von W. Kerp u. Fr. Müller. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 193.)

Ueber die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure (Meta-). Von Th. van Waveren. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 566.)

Ueber die Sinapinsäure. Von J. Gadamer. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 570.)

Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde. Von H. Beckurts und J. Troeger. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 634.)

4. Analytische Chemie.

Zur Analyse der flüssigen Kohlensäure.

Von G. Holste.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass es falsch ist, für Untersuchung auf den Luftgehalt derselben nur eine Probe von oben oder eine von unten aus der Flasche zu verwenden, sondern dass nur der Durchschnitt aus beiden Proben den wirklichen Gehalt repräsentirt. Er entnimmt daher sowohl eine Probe aus der aufrecht stehenden, als auch aus der liegenden oder umgekehrten Flasche. Um Fehlerquellen zu vermeiden, soll kein Reducirventil eingeschaltet werden, sondern lediglich ein kleines, mit Dichtung versehenes Anschlussstück, welches direct durch einen sehr engen Schlauch mit dem Messgefässe an der Hahnseite verbunden wird. Das Messgefäss besteht aus einer graduirten Röhre, welche oben mit einem Dreiweghahn versehen ist, sich nach unten (nicht mehr graduirt) kugelförmig erweitert und ganz unten in ein enges, unten abgeschliffenes Rohr ausläuft; das Volumen desselben beträgt genau 100 ccm. Hat man zur Vertreibung der Luft genügend lange bei ganz wenig geöffnetem Ventil durchströmen lassen, so dreht man den Dreiweghahn in die Stellung, dass das Messgefäss abgesperrt ist, die aus der Flasche weiter ausströmende Kohlensäure aber seitlich entweichen kann, und hält in demselben Augenblicke die Röhre unten in starke Absorptionskalilauge. Nach erfolgter Absorption werden die Flüssigkeitsoberflächen aussen und innen gleich hochgestellt, und am Messrohre kann man sofort die Procente nicht absorbirten Antheils (Luft) ablesen. (Ztschr. Kohlensäure-Ind. *1897*. 3, 461.) η

Wasserstoffsuperoxyd als Klärmittel.

Von Stift.

Dieses von Herriger zur Klärung beim Polarisiren empfohlene Reagens hat sich in keiner Hinsicht bewährt; die gemachten Erfahrungen liefern auch betreffs des Ranson'schen Verfahrens einen Fingerzeig. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897*. 26, 1021.) λ

Analyse von Samenrüben.

Von Herles.

Verf. hat bekanntlich vor einiger Zeit eine abgekürzte, für die praktischen Zwecke der Auslese völlig ausreichende analytische Methode angegeben, die darin besteht, den aus einem Rübencylinder ausgepressten, durch ein feines Sieb filtrirten Saft in einer kleinen, als Pyknometer dienenden Pipette auf einer feinen Waage abzuwägen, deren Zeiger auf einer Scala gleich die Grade Brix angiebt, aus denen man, durch Subtraction der mittleren Differenz von 4,5, auf den Zuckergehalt schliessen kann. Zahlreichen Berichten ist nun zu entnehmen, dass diese billige, rasche, leicht auszuführende Methode genügend genau für Züchtungszwecke ist, sich immer mehr und mehr (in Böhmen!) einführt und viel zur ausschliesslichen Zucht des Rübensamens im Inlande beitragen wird. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 264.) λ

Ueber den Einfluss einiger Medicamente auf die Analyse des Harnes.

Von B. Bardach.

Verf. hat beobachtet, dass die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung, auch in der Modification von Jodlbauer-Förster (Anwendung von phenolhaltiger Schwefelsäure), in nitrathaltigen Harnen zu niedrige Zahlen liefert, und zwar wird hierbei nicht nur der Nitratstickstoff nicht gefunden, sondern auch ein Theil des Harnstoffstickstoffs entgeht der Bestimmung, da die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrate entstehende salpetrige Säure sich mit dem Harnstoff in bekannter Weise in freien Stickstoff und Kohlensäure umsetzt. Gut

stimmende Resultate bei der Stickstoffbestimmung in salpeterhaltigen Harnen erhält man in folgender Weise: 10 ccm des Harnes werden in einem 500 ccm Kjeldahl-Kolben mit 0,3 g ausgeglühten Aluminiumspähnen, 20 ccm Wasser und 5 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gew. versetzt, hierauf der Kolben rasch mit einem bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung verwendeten Kühler, bei welchem titrirte Schwefelsäure vorgelegt war, verbunden. Durch die eine Bohrung des den Kolben schliessenden, doppelt durchbohrten Stopfens ragt bis auf den Boden des Gefässes ein oben mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenes Glasrohr, in die zweite Bohrung ist ein mit dem Kühler verbundener Kugelaufsatz eingelassen. Unter bisweiligem Umschütteln überlässt man den Kolben sich selbst, bis die Reaction zum grössten Theile vollendet (ca. $^3/_4$ Stunden) ist. Hierauf erwärmt man denselben gelinde auf einem Drahtnetze, bis nur noch schwache Gasentwickelung stattfindet, und lässt alsdann den Kolbeninhalt unter Hindurchsaugen von Luft erkalten. Kühlrohr, sowie das in den Kolben ragende Glasrohr werden nach vollendeter Reduction der Nitrate in den Kolben abgespült, der Kolbeninhalt mit 30 ccm conc. Schwefelsäure versetzt und die Bestimmung wie bekannt ausgeführt. Bei der Reduction des Nitrats mit Aluminium hat man, um Verluste von Ammoniak zu vermeiden, Sorge zu tragen, dass das entweichende Gas die Schwefelsäure in Form einer längeren Flüssigkeitssäule passirt.

Bei der Harnstoffbestimmung nach Liebig (Titration mit Mercurinitratlösung) tritt bei Gegenwart von Jodkalium die Endreaction in Folge der Bildung von Quecksilberjodid etwas zu früh ein; der Fehler wird jedoch durch den Chlornatriumgehalt des Harnes beträchtlich verkleinert. Ein Chlorammoniumgehalt des Harnes von über 0,3 Proc. verursacht jedoch einen schon ganz beträchtlichen Fehler, da das Auftreten der Endreaction verzögert wird. Die Harnsäurebestimmung nach Salkowski (Fällen des Harnes mit Silbernitratlösung und Magnesiamischung etc.) wird durch die Gegenwart von Piperazin, Lysidin, sowie von Jodkalium fast gar nicht beeinflusst. (Ztschr. anal. Chem. *1897*. 36, 776.) *st*

Temperatur-Correction bei der Verdünnungsmethode. Von Gröger. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897*. 26, 1023.)

Ueber Controle der Rauchgasanalyse. Von Holarek. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 281.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Zum Nachweise des Formaldehydes in Nahrungsmitteln.

Von A. Jorissen.

Wie allgemein bekannt ist, erweist sich von den meisten Reagentien, die zum Nachweise von Formaldehyd Verwendung finden, nur das Henner'sche (1 ccm Milch, conc. Schwefelsäure und etwas Ferrisalz) für Formaldehyd allein charakteristisch. An Stelle der Milch kann auch Pepton und, wie Verf. beobachtet hat, unter den verschiedenen Alkaloiden besonders salzsaures Morphin zur Identificirung des Formaldehyds dienen. Zur Ausführung bringt man in eine Porzellanschale etwas salzsaures Morphin, zehn Tropfen Schwefelsäure (durch Mischen von 1 Th. Wasser und 6 Th. conc. Säure erhalten) und einige Tropfen des Formaldehyd haltigen Destillates. Es tritt sofort eine Purpurfärbung des Gemisches, welche in Blau übergeht, ein. Die Reaction ist sehr empfindlich und wird weder mit Acetaldehyd noch Acroléin und auch nicht mit Furfurol erhalten. Trotz dieser für Formaldehyd so charakteristischen Reaction muss man behufs Begutachtung eines Nahrungsmittels auf Formaldehydzusatz äusserst vorsichtig sein; denn wie Verf. beobachtet hat, entsteht der Körper höchst wahrscheinlich bei verschiedenen Reactionen, die sich im Haushalte und in der Industrie vollziehen. So erhält man mit salzsaurem Morphin und Schwefelsäure, die sich unter einer Glasglocke befinden, die für Formaldehyd charakteristische Reaction, wenn unter der Glocke ein Baumwolldocht langsam verkohlt. Dasselbe ist der Fall, wenn an Stelle des Dochtes Filtrirpapier langsam verbrannt wird. Auch wenn man in einer in Wasser stehenden Platinschale, welche etwas destillirtes Wasser und etwas Aethylalkohol enthält, letzteren entzündet und bis zum Selbsterlöschen der Flamme brennen lässt, zeigt das zurückbleibende Wasser sämmtliche Reactionen des Formaldehyds. Nach dem Verf. können die bis jetzt mit Formaldehyd ausgeführten Untersuchungen bezüglich seines Nachweises in Nahrungsmitteln nichts weniger als abgeschlossen betrachtet werden. (Rev. Chim. anal. appliq. *1897*. 5, 445.) *st*

Ergänzende Mittheilung über eine neue Bestimmung des Caseïns in Milch.

Von G. Denigès.

Verf. modificirt seine Methode[5]) wegen der bei Milchuntersuchungen in Folge des Gehaltes an Kalksalzen auftretenden und die Schärfe der Titration beeinträchtigenden Uebelstände, indem er der Milch einen Zusatz von Ammoniumoxalat giebt. Das Verfahren gestaltet sich nunmehr, wie folgt: 25 ccm Milch werden in einem Messkolben von 200 ccm mit 5 ccm kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung, 20 ccm $\frac{n}{10}$-Kaliummercurijodidlösung (bereitet durch Auflösen von 13,55 g reinem pulverisirten Quecksilberchlorid und 36 g krystallisirtem Kaliumjodid zu 1 l, unveränderlich) und 2 ccm Essigsäure versetzt, mit destillirtem Wasser bis zur Marke verdünnt und filtrirt. 100 ccm des Filtrates werden zu 10 ccm Kaliumcyanidlösung, äquivalent $\frac{n}{10}$-Silberlösung, und 12—15 ccm Ammoniak gegeben und mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung versetzt; die Anzahl der verbrauchten ccm wird mit q bezeichnet. Andererseits werden 10 ccm derselben Cyanidlösung mit 12—15 ccm Ammoniak, 10 ccm der Kaliummercurijodidlösung und 100 ccm Wasser in derselben Weise mit der Silbernitratlösung titrirt, die verbrauchten ccm der letzteren mit c bezeichnet. Es ist dann q—c dem Caseïngehalte der Milch proportional und dessen Menge aus einer vom Verf. empirisch aufgestellten Tabelle zu ersehen. (Les nouv. remèdes *1898*. 14, 44.) *sp*

[5]) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux. September 1896.

Ueber die praktische Verwendung des Refractometers für die Butteruntersuchung.

Von A. J. Swaving.

Das Reichert-Meissl-Wollny'sche Verfahren giebt den gewünschten sicheren Aufschluss über die Natur der zu untersuchenden Probe, wenn entweder absolut reine Butter mit normaler Säurezahl oder Margarine vorliegt. Die Ausführung des Verfahrens ist eine langwierige und nimmt viel Zeit in Anspruch; Verf. empfiehlt daher die Anwendung des Refractometers, wodurch viel Zeit gespart wird, denn reine Butter mit normaler Säurezahl und Margarine c. s. werden jede für sich mit Hülfe des Refractometers in schnellster und einfachster Weise erkannt. — Verf. hat 624 Butterproben untersucht und dabei Folgendes constatirt: 353 oder 56 Proc. zeigten eine Brechungszahl von 52,5° oder weniger, 127 oder 20 Proc. zeigten eine Brechungszahl von 52,5—54°, 144 oder 24 Proc. zeigten eine Brechungszahl höher als 45° und wurden zum Theil als Surrogate identificirt. Bei der Bestimmung der Säurezahl und der Reichert'schen Zahl treten bei Mischbutter (Butter mit Surrogaten) Schwierigkeiten auf, welche nöthigen, eine dritte Methode heranzuziehen, nämlich das Verfahren mit dem Polarisations-Mikroskope, mit Hülfe dessen man auf die Anwesenheit von fremden krystallinischen Fetten in der Butter schliessen kann. In folgender Tabelle hat Verf. die Säurezahlen und die Reichert'schen Zahlen einer Reihe von thierischen und vegetabilischen Fetten angegeben:

	Abweichung umgerechnet auf 25° C.	Sättigungszahl für 5 g		Abweichung umgerechnet auf 25° C.	Sättigungszahl für 5 g
Leinöl	81,6	0,8	Coprahöl	43,0	9,7
Rüböl	69,6	0,8	Pferdefett	63,6	2,1
Sesamöl	69,1	1,1	Hundefett	59,1	1,5
Cottonöl	67,6	0,3	Schweinefett	57,9	0,7
Erdnussöl	63,5	0,3	Rinderfett	51,6	0,4
Olivenöl	63,6	0,3	Kälberfett	52,9	0,6
Cacaobutter	54,8	0,3	Schaffett	47,9	0,7

Ist Naturbutter gemischt mit den Pflanzenölen: Leinöl, Rüböl, Sesamöl, Cottonöl, Erdnussöl oder Olivenöl, so wird die Mischung unbedingt eine hohe Reichert'sche Zahl angeben, während die ergänzende Säurezahl eine sehr niedrige sein wird. Das Nämliche wird eintreffen bei einer Mischung von Naturbutter mit den thierischen Fetten: Pferdefett, Schweinefett oder Hundefett. Aus einer Mischung von Cacaobutter, Coprahbutter, Rinderfett, Schaffett oder Kälberfett mit Naturbutter gehen Reichert'sche Zahlen hervor, welche die Beanstandung der Proben verhindern könnten, indess werden jedem genauen Beobachter beim Ausschmelzen von dergleichen Mischproben eigenartige Erscheinungen auffallen, welche Veranlassung geben zur Bestimmung der Säurezahl und zur Beobachtung der ungeschmolzenen Probe unter dem Polarisations-Mikroskope behufs Nachweis der charakteristischen büschelförmigen Fettkrystalle. Ungeschmolzene Butter zeigt keine Krystalle. Coprahöl wird nachgewiesen, indem man mit Kalilauge verseift; bei nachherigem Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol tritt der charakteristische Geruch des Coprahesters auf. (Landw. Versuchsstat. *1897*. 49, 341.) *ω*

Ein Beitrag zur Controle der Butter.

Von K. Farnsteiner und W. Karsch.

Nach des Verf. Mittheilungen kamen in Hamburg im Verlaufe von ca. 6 Wochen 4 Proben auf demselben Gute und zwar von 180 Kühen producirte Butter zur Untersuchung, deren Meissl'sche Zahlen zwischen 22,7 und 24,2, deren Verseifungszahlen zwischen 218,5 und 220,7 schwankten. Butter, welche aus der unter sachkundiger Aufsicht entnommenen Stallprobenmilch der betreffenden Kühe hergestellt war, ergab eine Meissl'sche Zahl von 22,1 bezw. 22,2 und eine Verseifungszahl von 220,4 bezw. 221,7. Der grösste Theil der Kühe war altmelkend, und hierin sehen die Verf. den Grund der anormalen Beschaffenheit der Butter. Von Interesse ist auch, dass die während des ganzes Jahres untersuchten Butterproben gerade in dem Monat October die niedrigsten Meissl'schen und Köttstorfer'schen Zahlen ergeben, was allerdings leicht dadurch begründet werden kann, dass in Schleswig-Holstein allgemein angestrebt wird, die Kalbzeit in die ersten Monate des Jahres fallen zu lassen. Behufs Prüfung von Butter schlagen die Verf. vor, bei jeder verdächtigen Butter auf deren Productionsort zurückzugreifen. (Ztschr. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898*. 1, 16.) *st*

Die Prüfung des Käses auf einen Gehalt an fremden Fetten; die Wasser- und Fettbestimmung des Käses.

Von A. Devarda.

Zur Gewinnung einer zur Prüfung erforderlichen grösseren Menge Käsefett werden 50—100 g des von der Rinde befreiten Käses in kleine Stücke zerschnitten oder mit wenig Wasser verrieben und in einer Wolfbauer'schen Scheideflasche mit 50—80 ccm Wasser und 100 bis 150 ccm Aether einige Zeit kräftig durchgeschüttelt. Alsdann giebt man einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung und verdünnte Kalilauge bis zur Rothfärbung der wässerigen Schicht hinzu und schüttelt das Ganze noch einige Male durch. Die abgeschiedene ätherische Fettlösung wird abgehoben, filtrirt und das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Fett bei 100° getrocknet. Ebenfalls rasch, wenn auch nicht quantitativ, erhält man das Käsefett nach Bremer, welcher den mit Salzsäure angeriebenen Käse centrifugirt. Bei dem Henzold'schen Verfahren — Ausschütteln des Käses mit 5-proc. Kalilauge — verzögert sich jedoch bisweilen die Abscheidung des Käsefettes in unliebsamer Weise. Das nach v. Raumer isolirte Käsefett, wobei der mit Wasser emulgirte Käse mit einer Kupfersulfatlösung behandelt und das Fett dem Niederschlage mit Petroläther entzogen wird, giebt stets niedrigere Meissl'sche Zahlen, als die nach anderen Methoden gewonnenen Fette, da ein Theil der Glyceride der flüchtigen Fettsäuren nicht durch Kupfervitriol gefällt wird. Von den dem Verf. zu Gebote stehenden 51 Käseproben, welche alle schnittreif waren, zeigten die meisten die Meissl'schen Zahlen von nornalem Butterfett, d. h. 26—32,6, bei 7 Proben lag die Meissl'sche Zahl unter 24, bei einem Limburger Käse betrug dieselbe 20,1 und bei einem Kräuterkäse (Schabziger) gar nur 15,4. Auch die Verseifungszahlen dieser letzteren beiden Proben waren anormal, 216,0 und 216,6. Der Kräuterkäse enthielt eine grössere Menge von unlöslichen freien Fettsäuren. Die Refractometerzahlen wurden beim Käsefett bedeutend höher (41,4 bis 47 bei 40° C.) gefunden, als bei Butterfetten beobachtet wurde. Von den Kunstkäsefetten wurden ausschliesslich sehr niedrige Meissl'sche Zahlen (1,7—3,1) und der Margarine entsprechende Refractometerzahlen von 49,4—50,5 erhalten. Für die Prüfung der Käse auf Zusatz fremder Fette hält Verf. das Reichert-Meissl'sche Verfahren für ausschlaggebend, während die Bestimmung der Verseifungszahl nicht immer eine sichere Grundlage für die Beurtheilung bildet. Für die Wasserbestimmung im Käse empfiehlt Verf., ca. 10 gdes zerkleinerten Materials zunächst 24—36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure und hierauf bis zur Gewichtsconstanz (2—6 Stunden) bei 100° zu trocknen. Der Käse behält nach diesem Verfahren seine poröse Beschaffenheit und lässt sich für die Fettbestimmung leicht zerreiben und aus dem Gefässe entfernen. Die Ermittelung des Fettgehaltes des Käses geschieht in der bekannten Weise durch Extraction des getrockneten Materials mit wasserfreiem Aether. Die Verwendung von Petroläther an Stelle des Aethers bietet keinen Vortheil. Zur Reinigung des Rohfettes wird die in der Kälte hergestellte ätherische Lösung desselben mit Wasser oder mit ganz verdünnter Lauge ausgeschüttelt. (Ztschr. anal. Chem. *1897.* 36, 751.) *st*

Die schwarze Färbung des Käses und über Käsevergiftungen.

Von G. Marpmann.

Der von Carlo Besana[6]) beobachtete Knoblauchgeruch im Käse ist auf die Bildung von Phosphorwasserstoff zurückzuführen, der sich ebenso im faulenden Fleische findet, und dem bei der Prüfung von Genussmitteln bislang zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Der Nachweis erfolgt sicher durch Einhängen von Silberpapier in ein mit der Substanz beschicktes Reagensglas; um Täuschungen durch H_2S zu vermeiden, ist daneben ein Bleipapier einzuhängen. Die schwarze Färbung der Käse, durch Schwefeleisen bedingt, wird durch „ferrophile Bakterien" herbeigeführt, von denen eine, aus Seidenleim isolirte Art näher beschrieben wird. Unter dem Mikroskope lässt sich die Gegenwart des Eisens in den schwarzen Flecken durch Zufügung von saurer Ferrocyankaliumlösung leicht erkennen. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 2. Abth. 4, 21.) *sp*

Zur Beurtheilung der Edelbranntweine.

Von K. Amthor und J. Zink[7]).

Aus den Untersuchungen der Verf., welche sich auf eine grössere Zahl von Kirschenwasser, Zwetschenwasser und andere Edelbranntweine erstreckte, ergiebt sich Folgendes: Sämmtliche dieser Branntweine geben mit Anilinacetat und fuchsinschwefliger Säure eine mehr oder weniger starke Reaction auf Furfurol bezw. Aldehyde überhaupt. Beim Verdünnen der Edelbranntweine mit der gleichen Menge dest. Wassers tritt Opalisirung bis starke Trübung ein. Fallen die Reactionen mit den erwähnten Agentien negativ aus, so ist auf starke Streckung bezw. Spritzusatz zu schliessen. Der Säuregehalt in Branntweinen ist grossen Schwankungen unterworfen. Derselbe beträgt bei Kirschenwasser 0,0114—0,144, bei Zwetschenwasser 0,0192—0,081, bei Heidelbeerbranntwein 0,041—0,093 g als Essigsäure berechnet in 100 ccm. Eine Verminderung der Säure kann allenfalls beim Verdünnen des zu hochprocentigen Branntweins mit stark kalkhaltigem Wasser eintreten. Ein sehr wichtiges Kriterium behufs Feststellung einer stattgefundenen Streckung bei Branntwein liefert die Esterzahl. Als solche bezeichnen die Verf. die ccm $\frac{n}{10}$-Alkali, welche zum Verseifen der in 100 ccm Branntwein enthaltenen Ester erforderlich sind. Kirschenwasser zeigte Esterzahlen von 8,6—74, im Mittel 20,4, Zwetschenwasser solche von 12,6—21,4, im Mittel 16,6; bei Heidelbeerbranntwein wurden Esterzahlen von 9,8—16,8 gefunden. Kirschen- und Zwetschenwasser, deren Esterzahlen unter 8,0 liegen, müssen als gespritet bezeichnet werden. Der Fuselölgehalt, den die Verf. nach Röse bestimmten, schwankte in den untersuchten Branntweinen zwischen 0,059—0,319 g in 100 ccm. Demnach würde ein abnorm niedriger Gehalt an Fuselölen auf Spritzusatz deuten. Blausäure wurde in sämmtlichen Branntweinen z. Th. in freiem Zustande, z. Th. in Form des Benzaldehydcyanhydrins gefunden. Der mittlere Gehalt beträgt in 100 ccm in mg bei

	Gesammtblausäure	Freie Blausäure
Kirschenwasser	5,49	2,95
Zwetschenwasser	1,30	1,10
Mirabellenwasser	2,21	0,87
Schlehenwasser (1 Bestimmung)	5,12	1,50

(Forschungsber. Lebensmitt., Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. *1897.* 4, 362.) *st*

[6]) Chem.-Ztg. *1897.* 21, 265.

[7]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1897* 21, 221.

6. Agricultur-Chemie.

Beiträge zur Lösung der Frage, inwieweit die Pflanzen- und Bodenanalyse im Stande ist, über das Kalibedürfniss eines Bodens Aufschluss zu geben.

Von Otto Lemmermann.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht u. A. hervor, dass die Anwendung von 10- bezw. 5-proc. Salzsäure bei der Bodenuntersuchung uns in den Stand setzt, darüber ein Urtheil zu fällen, ob für Pflanzen mit stark ausgeprägtem Kalibedürfniss, wie Roggen und Weizen, eine Kalidüngung angebracht, und ob für Pflanzen, die, wie der Hafer, ihr Kalibedürfniss viel leichter aus dem Bodenvorrath befriedigen können als jene, eine weitere Kalizufuhr nutzlos ist. Präciser ausgedrückt kann man sagen, dass bei einem Bodengehalte von 0,2351 Proc. Kali und darunter eine Kalidüngung für Gewächse, wie Roggen und Weizen, angezeigt erscheint, und dass bei einem Bodengehalte von 0,2424 Proc. Kali und mehr eine solche für Hafer nicht am Platze ist. Ob in dem ersteren Falle auch eine Düngung für Hafer Erfolg verspricht, oder ob in dem zweiten Falle eine solche für Roggen bezw. Weizen aussichtslos ist, kann vorläufig noch nicht entschieden werden. (Landw. Versuchsstat. *1897.* 49, 287.) *ω*

Ueber die Wirkung verschiedener Kalisalze auf die Zusammensetzung und den Ertrag der Kartoffeln. Von Th. Pfeiffer, G. Franke, O. Lemmermann, H. Schillbach. (Landw. Versuchsstat. *1897.* 49, 349.)

Ueber die Phosphorsäurewirkung bei Feldversuchen mit Thomasschlacke und Knochenmehl. Von E. Meissl und O. Reitmair. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[8]) mitgetheilt worden. (Ztschr. f. d. landwirthschaftl. Versuchswesen in Oesterreich *1898.* 1, 6.)

Zuckerrohr aus Samen. Von Landes. (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 1.)

Ueber Zuckerrohrzüchtung. Von Lagarigue. (Sucr. ind. *1898.* 41, 19.)

Die Zucker-Industrie in Mauritius. Von Dumat. (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 1.)

Verwendung von Melasse zu Futtermitteln. Von Wagner. (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 1.)

Ueber Abfallwasser-Reinigung. Von Proskowetz. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 26, 1045.)

Zucker und Melasse als Viehfutter. Von Sanson. (Sucr. indig. *1898.* 41, 33.)

Zuckerrübenbau in Nordamerika. Von Goetz. (Sucr. ind. *1898.* 41, 46.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Darstellung der Blaud'schen Eisenpillen.

Von Daclin.

Die nach der Vorschrift des französischen Codex bereiteten Pillen haben den Nachtheil, dass trotz der Gegenwart des reducirend wirkenden Gummi und Sirupus simplex das Eisensalz sich oxydirt. Verf. stellt unter Ausschluss des Wassers Pillen her, in denen die Bildung des Ferrocarbonats hauptsächlich erst stattfindet, wenn sie sich im Magen lösen. Zu diesem Zweck verreibt er im Mörser kalt das trockene und gepulverte Ferrosulfat mit gleichfalls getrocknetem und gepulvertem Kaliumcarbonat und dem Gummi und setzt dann tropfenweise den Sirupus simplex hinzu, bis die Masse die für die Bereitung der Pillen nöthige Consistenz hat. Die so dargestellten Blaud'schen Pillen halten sich unbegrenzt lange und werden vom Magen sehr gut vertragen. (Répert. Pharm. *1898.* 3. sér. 10, 6.) *w*

Titration der Glycerophosphate.

Von Falières.

Die Glycerophosphate werden in der Regel untersucht, indem man sie verascht und die Phosphorsäure bestimmt. Verf. empfiehlt dagegen, die käufliche syrupöse Glycerinphosphorsäure, welche in der Regel ca. 50 Proc. der Säure enthält, mittelst $\frac{n}{10}$-Kali und Phenolphthaleïn zu titriren. Die Säure verhält sich letzterem gegenüber als zweibasisch, so dass der Farbenumschlag erfolgt, wenn 2 Aeq. Base auf 1 Aeq.

[8]) Chem.-Ztg. *1897.* 21, 731.

verwendet sind. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Kali entspricht 0,0086 Glycerinphosphorsäure. Zur Untersuchung des glycerinphosphorsauren Kalks überzeugt man sich zunächst davon, dass das Präparat keine fremden Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure) enthält, frei ist von Baryt und Blei und eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 5 Proc. hat. Sodann löst man 0,2 g des Salzes in wenig Wasser, versetzt mit 20 ccm $\frac{n}{10}$-Oxalsäure, füllt mit Wasser zu 100 ccm auf, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, neutralisirt 50 ccm des die freie Glycerinphosphorsäure und einen Ueberschuss an Oxalsäure enthaltenden Filtrates mit $\frac{n}{10}$-Kali und Phenolphthaleïn und multiplicirt die verbrauchte Anzahl ccm mit 2 (A). Andererseits löst man das Calciumoxalat auf dem Filter mittelst verdünnter Salpetersäure 1:10, wäscht, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganat (B). Die Menge des Kalkes ist = B.0,0028 und für 100 g Glycerophosphat ist sie = B.0,0028.5.100. Weiter giebt (A + B) — 20 in ccm des $\frac{n}{10}$-Kali das Gewicht der in 0,20 g Substanz enthaltenen Glycerinphosphorsäure. Die Formel (A + B — 20) 0,0086.5.100 ergiebt den Procentgehalt des glycerinphosphorsauren Calciums an Glycerinphosphorsäure. (Répert. Pharm. *1898*. 3. sér., 10, 8.) *w*

Untersuchung von Rhabarberwein und Rhabarberextract.

Von P. Schröder.

Der Durchschnittsgehalt des Rhabarberweins (Tinct. Rhei vinosa) an Chrysophan und Chrysophansäure, den wirksamen Bestandtheilen des Rhabarbers, wurde aus 5 Sorten zu 0,14 Proc. gefunden. Der Gehalt des Rhabarberextractes, ebenfalls aus 5 Sorten guten Rhabarber dargestellt, wurde im Durchschnitt zu 0,46 Proc. ermittelt. (Ber. pharm. Ges. *1897*. 7, 488.) *s*

Morphiumbestimmung in Tinct. Opii crocata.

Von F. Dietze.

Nach dem Prüfungsverfahren des Arzneibuches erhält man bei der Prüfung von Tinct. Opii crocata bei genauer Innehaltung fast stets niedrigere Zahlen für Morphium, als man nach der Stärke des in Arbeit genommenen Opiumpulvers zu erwarten berechtigt ist, und als die aus demselben Opium hergestellte Tinct. Opii simplex giebt. Die Untersuchungen des Verf. ergaben für dieses merkwürdige Verhalten Folgendes: 1. Die zum Ausfällen des Morphiums vorgeschriebene Menge Normalammoniak ist für Tinct. Opii crocata nicht hinreichend, da nicht genügend Rücksicht darauf genommen ist, dass die sauren Bestandtheile der zur Darstellung derselben mit verwendeten Gewürze zunächst einen nicht zu vernachlässigenden Antheil des Ammoniaks für sich zur Neutralisation beanspruchen. 2. Die im Safran, Zimmt und in den Nelken enthaltenen Gerbstoffe, äther. Oele, Säuren etc. sind auf den Morphiumgehalt der Tinctur nicht ohne Einfluss, da sie mit einem Theile der Alkaloide unlösliche Verbindungen eingehen, die sich der Bestimmung entziehen. Dieser Einfluss der Gewürze auf die Morphinbestimmung ist sehr auffällig, wenn man eine solche Tinctur nach längerer Aufbewahrung von Neuem prüft. Ein mehr oder weniger grosser Theil der Alkaloide ist dann gefällt und befindet sich im Bodensatze, von welchem die Tincturen klar abfiltrirt werden sollen. Eine Tinctur mit 1,20 Proc. Morphium ergab nach 1 Jahre 0,948 Proc., eine mit 1,17 Proc. nach 3 Jahren 0,962 Proc. (Pharm. Ztg. *1898*. 43, 40.) *s*

Morphiumbestimmung in der Tinct. Opii crocata.

Von F. Dietze.

Verf. unterwarf die Prüfungsmethode der österr. Pharmakopöe einer vergleichenden Prüfung. Es ergab sich, dass dieselbe dem Verfahren des D. A. B. III nicht vorzuziehen ist, vorausgesetzt, dass man nach dem Vorschlage des Verf. die vorgeschriebene Menge Ammoniaklösung auf 7 g erhöht. (Pharm. Ztg. *1898*. 43, 56.) *s*

Beitrag zum Studium der Localanaesthetica Cocaïne, Eucaïne, Holocaïne.

Von Nitzberg.

Nachdem in der ersten Abhandlung die natürlichen Coca-Alkaloïde besprochen waren, wird ein Ueberblick über die Synthese des Cocaïns und seiner Homologen Cinnamylcocaïn und die Isatropylcocaïne gegeben. (Les nouv. remèdes *1898*. 14, 1, 25.) *sp*

Zur Prüfung des Chinins. Von M. Kubli. Eine Polemik gegen O. Hesse. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 619.)

Hydrastis canadensis. Von K. Schumann. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 592.)

Podophyllum peltatum. Von K. Schumann. (Arch. Pharm. *1897*. 235, 610.)

Ueber Kautschuk und Guttapercha. Von K. Schumann. (Ber. pharm. Ges. *1897*. 7, 487.)

Einige medicinische Pflanzen von St. Thomé. Von A. Moller. (Ber. pharm. Ges. *1897*. 7, 491.)

Ueber Aschengehalt von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von J. Hockauf. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1898*. 36, 1.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Beitrag zum Studium der Milchsäuregährung.

Von Henri Pottevin.

Verf. unterscheidet zwei Arten von Milchsäurefermenten: solche, die Zucker nahezu quantitativ in Milchsäure überführen, und solche, die nur geringe Mengen derselben liefern. Während bei letzteren die entstandene Säure meist optisch activ ist, ist sie im ersten Falle nach den bisherigen Beobachtungen stets inactiv. Er nimmt an, dass zunächst in jedem Falle inactive Säure gebildet werde, dass aber die Fermente, welche auf Kosten der Säure zu leben vermögen, dann vornehmlich eine Modification zerstören und die andere übrig lassen. Es ist aber jetzt gelungen, bei einem auf mit Zucker versetztem Zwiebelsaft gewachsenen Ferment, welches in die erste Klasse gehört und gewöhnlich inactive Säure producirt, active Säure zu gewinnen, ohne dass die Production derselben unter 80 Proc. der Kohlenhydrate herabgeht. Diese Natur der Säure steht in keiner directen Abhängigkeit von der chemischen Function oder der Constitution der benutzten Kohlenhydrate. Die Einflüsse, die nach den bisherigen Versuchen dazu führten, waren Verlangsamung des Wachsthums, Verminderung des alimentären Stickstoffes, höhere Temperatur, Zusatz von Antisepticis, grössere Widerstandsfähigkeit der angewendeten Kohlenhydrate. Diese führten alle zu Rechtsmilchsäure; es erscheint aber nicht ausgeschlossen, dass andere Einflüsse die Production der linksdrehenden Modification herbeiführen könnten. (Ann. de l'Institut Pasteur *1898*. 12, 49.) *sp*

Milchsäuregährung der zuckerartigen Körper durch den Colibacillus des Säuglings.

Von A. Péré.

Der Bacillus erzeugt aus den verschiedenen Zuckerarten je nach ihrer Natur inactive, rechts- oder linksdrehende Milchsäure in geringen Quantitäten. Es gelingt aber auch aus ein- und derselben Zuckerart (Mannose) mit demselben Fermente beliebig eine der drei Modificationen zu erzeugen, je nachdem man die Ernährungsbedingungen beeinflusst. (Ann. de l'Instit. Pasteur. *1898*. 12, 63.) *sp*

Ueber die Bedeutung der Biuretreaction im Menschenharn.

Von H. B. J. Stokvis.

Verf. führt aus, dass auch beim Befolgen der Hofmeister'schen Methode die Anwesenheit des Urobilins zu groben Irrthümern führt, sobald man sich auf die Biuretreaction als Beweis für die Anwesenheit von Pepton im Harn stützt. Die Phosphorwolframsäure fällt das Urobilin vollständig aus und lässt alle seine wesentlichen Eigenschaften unangetastet, so dass man mit Schlüssen, welche sich auf positive Resultate der Biuretreaction im Harn stützen, nicht vorsichtig genug sein kann. Alle zum Nachweise des Peptons im Harn bis jetzt angegebenen Methoden, die für klinische Zwecke brauchbar und nicht zu umständlich sind, führen auf einen Irrweg, da auf Betheiligung des Urobilins bei der Fällung mit Phosphorwolframsäure, Ammonsulfat etc. und beim Anstellen der Biuretreaction keine gehörige Rücksicht genommen ist. v. Hartogh, ein Schüler des Verf., hat bis jetzt nicht einen pathologischen oder physiologischen eiweissfreien Menschenharn angetroffen, in welchem die gut gelungene Biuretreaction nicht vollkommen durch das reichlich anwesende Urobilin verursacht wurde. — Vorläufig darf man also die positiven Resultate der Biuretreaction im Menschenharn ganz ruhig auf die Anwesenheit von Urobilin beziehen. Das Bestehen einer Peptonurie beim Menschen ist sonach bis jetzt vollkommen fraglich. (Ztschr. Biolog. *1897*. 16, 466.) *ω*

Eine neue Methode zum Nachweise der Albumosen im Harn.

Von Jvar Bang.

Die bisherigen Methoden leiden darunter, dass Urobilin, wenn in grösserer Menge zugegen, die Biuretreaction vortäuschen kann. Dies wird vermieden, wenn der Harn nach Sättigung mit Ammoniumsulfat centrifugirt und der Bodensatz mit Alkohol verrieben wird; dieser nimmt das Urobilin auf. Die wässerige Lösung des Rückstandes, nöthigenfalls noch mit Chloroform ausgeschüttelt, wird alsdann der Biuretreaction unterworfen. Eine Täuschung kann dann noch durch Hämatoporphyrin herbeigeführt werden. Dieses ist ev. vor der Sättigung mit Ammoniumsulfat mittelst Baryumchlorid auszufällen. (D. med. Wochenschr. *1898*. 24, 17.) *sp*

Ueber uncoagulirbare Eiweisskörper der Muskeln.

Von Carl Mays.

Verf. fand, dass sich im Fleischextracte uncoagulirbare, aber durch schwefelsaures Ammoniak aussalzbare Eiweisskörper, also keine Peptone, finden, wenn auch nicht in der von Kemmerich angenommenen Menge. Verf. suchte nach den Angaben Siegfried's, die Phosphorfleischsäure darzustellen, was ihm anscheinend auch gelang, indessen zeigte der schliesslich erhaltene Körper wesentlich andere Eigenschaften, als die von Siegfried angegebenen. Er behauptet auf Grund seiner Untersuchungen bestimmt, dass das südamerikanische Fleischextract kein Pepton, wohl aber in einem durch schwefelsaures Ammoniak aussalzbaren Antheile eine Substanz enthält, die Albumosenreaction giebt. In dem Kemmerich'schen Fleischextracte wurden gefunden:

a) In Wasser Unlösliches	1,1 Proc.
b) Durch schwefelsaures Ammoniak Fällbares	— "
α) dann in Wasser Unlösliches	0,4 "
β) " " " Lösliches	8,24 "
c) Durch schwefelsaures Ammoniak nicht Fällbares	47,11 "
Salze	21,28 "
Wasser	24,02 "

In dem Theile des Fleischextractes, der durch Ammonsulfat nicht gefällt wird, sind eiweissartige Körper nicht nachweisbar. Nach den Untersuchungen Siegfried's und des Verf. existirt im Extracte von Muskeln ein uncoagulirbarer, aber durch Ammonsulfat aussalzbarer, nucleoalbuminartiger Eiweisskörper, was sehr auffallend ist. Verf. macht über uncoagulirbare Eiweisskörper im Muskel selbst weitere Untersuchungen; im frischen Kaninchenmuskel hat er in nicht unbeträchtlicher Menge einen in der Hitze nicht coagulirbaren Eiweisskörper gefunden, der ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigte. (Ztschr. Biol. *1897.* 16, 268.) *ω*

Zur Kenntniss der giftigen Eigenschaften des Blutserums.

Von Uhlenhut.

Um die giftigen Eigenschaften des Serums bei gewissen bakteriellen Infectionen festzustellen, wurde bisher intravenöse Injection desselben angewendet. Dieselbe bietet einen grossen Fehler dadurch, dass schon normales Serum, auf diese Weise einverleibt, in sehr geringen Mengen äusserst heftige Vergiftungserscheinungen hervorruft. Bei subcutaner Injection ist die hierzu erforderliche Menge viel grösser, und es kann dann der Unterschied in der Wirkung des Serums von einzelnen Krankheiten scharf erkannt werden. Die geringsten Veränderungserscheinungen ruft normales Pferdeserum hervor. Toxische Wirkung schon in geringen Dosen zeigte das Serum einiger Scharlach- und Typhuskranker. (Ztschr. Hygiene *1897.* 26, 384.) *sp*

Ueber die Durchgängigkeit der menschlichen Epidermis für feste und flüssige Stoffe.

Von Wilh. Filehne.

Die geltende Ansicht, dass nur Gase und Dämpfe in die Haut eindringen können, wird durch einige Beispiele widerlegt. Die Epidermis ist als eine Diffusionsmembran zu betrachten, durchtränkt mit Cholesterinfetten und an einer Fläche mit einem Glycerinfett, dem Hauttalg überzogen, daher nur für solche Substanzen durchlässig, welche in diesen Fetten löslich oder damit mischbar sind. Um medicamentöse Stoffe auf diese Eigenschaft zu prüfen, wurden sie in der Regel mit wasserfreiem Lanolin bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Schmelzpunkte desselben vermischt und das Gemenge durch ein mit Lanolin getränktes Filter bei 45—50° C. filtrirt. In einzelnen Fällen wurden an Stelle von Papierfiltern Berkefeldfilter benutzt und nur die hierbei erhaltenen positiven Ergebnisse verwerthet. Von anorganischen Stoffen passirten das Filter nicht: Kochsalz, Kaliumchlorid, Ferrum carbonicum, Arsenik und Brechweinstein, sowie Quecksilber aus grauer Salbe, während Schwefel, Sublimat, Bleioxyd und Bleiacetat als solche, Jod, Eisenchlorid, Eisensulfat unter Bildung neuer Verbindungen hindurchgehen. Von diesen lösen sich Jod, Schwefel, Bleioxyd, Sublimat und Eisenchlorid auch in Olivenöl. Von organischen Medicamenten lösen sich in Lanolin sowohl wie in Olivenöl ausser Alkohol, Aether, Chloroform, von denen dies schon bekannt war, Oleum Terebinthinae, Ol. Sabinae, Ol. Sinapis, Ol. Crotonis, Jodoform, Carbolsäure, Chrysarobin, Camphor und als freie Basen (nicht aber in Form der wasserlöslichen Salze) Nicotin, Chinolin, Veratrin, Cocaïn, Strychnin. Berücksichtigt man noch, dass wasserhaltiges Lanolin aus Jodkalium Jod frei macht, das dann als Lanolinverbindung durch die Epidermis hindurchdringen kann, und dass Stoffe, die wie Brechweinstein und graue Salbe an den Haarfollikeln, Talg- und Schweissdrüsen Entzündungen hervorrufen können, wahrscheinlich auf diesem Wege zur Resorption gelangen, so findet sich gute Uebereinstimmung der Versuchsresultate mit praktischen Erfahrungen. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 45.) *sp*

Weiterer Beitrag zur Lehre von der Fleischvergiftung. Das Antitoxin des Botulismus. Von W. Kempner. (Ztschr. Hygiene *1897.* 26, 481.)

Koch's neues Tuberkulin (TR) bei Lupus vulgaris. Von Franz Krzysztalowicz. (Wiener med. Wochenschr. *1898.* 48, 59.)

Ein Fall von Quecksilbervergiftung. Von Mignon. (Bull. gén. de Thérap. 1897. Pharmacie etc. 2, 749.)

Das Methylenblau in der Behandlung des Diabetes mellitus. Von Estay. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* 135, 71.)

Ueber die therapeutische Wirkung des Kalkes und insbesondere der Hauptquelle des Krynicaer Wassers auf den Verlauf der chronischen Magenkrankheiten. Von Marian Piatkowski. (Wiener klin. Wochenschr. *1898.* 11, 10.)

Ueber Glykosurie bei acuter Phosphorvergiftung. Von M. Laub. (Wiener klin. Wochenschr. *1898.* 11, 27.)

Erzeugung des Diphtherietoxins. Von Louis Martin. (Ann. de l'Instit. Pasteur. *1898.* 12, 26.)

Ueber den Kreislauf der Galle im Organismus. Von E. Stadelmann. (Ztschr. Biol. *1898.* 17, 1.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die antiseptischen Eigenschaften der Phenolalkohole.

Von Georg Cohn.

Es wurden zwei, von Lederer durch Einwirkung von Formaldehyd auf die entsprechenden Phenole erhaltene Körper untersucht, das Saligenin und das aus Eugenol erhältliche Eugenoform. Namentlich das letztere zeigte werthvolle antiseptische Eigenschaften. Es ist das Natriumsalz des Eugenolcarbinols, krystallisirt in breiten, farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 160°, in Wasser leicht löslich, schon durch Kohlensäure spaltbar. (Ztschr. Hygiene *1897.* 26, 377.) *sp*

Beitrag zur Kenntniss des „fadenziehenden Brotes".

Von J. Vogel.

Um möglichst erschöpfend die Ursache der erwähnten Eigenschaft festzustellen, wurde nach mehreren Richtungen untersucht. Einerseits wurden Culturen aus allen erhältlichen derartigen Brottheilen angelegt und die isolirten Bacillen auf die Fähigkeit geprüft, im Innern von sterilisirtem Brotteig die Backofenhitze zu überdauern und nachträglich darin die charakteristischen Veränderungen hervorzurufen. Dieser Probe wurden auch ähnliche Arten aus den für Brotbereitung in Betracht kommenden Materialien unterworfen. Es ergab sich, dass die Fähigkeit bestimmten, zur Gruppe des Kartoffelbacillus gehörenden Arten zukommt. Bedingung für die Wirkung ist ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Brotes, fördernd wirken hohe Zimmertemperatur, grosse Porosität und alkalische Reaction des Brotes, doch wird auch durch ausgesprochen saure Reaction der Process nicht verhindert. Das Wesen desselben ist eine Peptonisirung des Klebers; dadurch erklärt sich auch die Wirkung solchen Brotes auf den Magendarmcanal mancher Personen, die ebenso bei jungen Hunden beobachtet wurde. Mehrfach wurden in Milchproben Kartoffelbacillenarten beobachtet, welche zwar fertiges Brot fadenziehend machten, aber Backofenhitze nicht überdauerten; letzteres ist vielleicht auf Schwächung des Widerstandsvermögens durch voraufgehende Behandlung, z. B. Aufkochen der Milch, zurückzuführen. (Ztschr. Hygiene *1897.* 26, 398.) *sp*

12. Technologie.

Ueber einige seltenere Aschenbestandtheile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen.

Von Edmund O. v. Lippmann.

Bei Versuchen, die Schlempekohle einer Melassen-Entzuckerungs-Fabrik zu raffiniren, wurden Schlammrückstände eigenthümlicher Beschaffenheit erhalten, in welchen sich die Gegenwart einiger seltener Elemente ergab. Zunächst war in nicht unbedeutender Menge (0,03 des trockenen Rückstandes) Lithium vorhanden. Aus dem Schlammrückstande konnte Lithium in Gestalt seines charakteristischen Carbonates rein dargestellt werden; das Carbonat ergab beim Auflösen in Salzsäure das Chlorid, welches durch seine Löslichkeit in Alkohol und Alkoholäther leicht kenntlich ist. In einem anderen Theile der Rückstände war Titan enthalten (etwa 0,12 Proc. der Trockensubstanz), doch gelang es nicht festzustellen, in welcher ursprünglichen Form. Endlich konnte in einem ferneren Theile des Schlammrückstandes noch Mangan (0,243 Proc. der Trockensubstanz) nachgewiesen werden. Zu den Substanzen, welche die Rübe dem Boden zu entnehmen vermag, gehört auch das Strontium. Andauernde Berührung mit den sonst physiologisch fast unwirksamen Strontiumsalzen führt, wie Verf. weiter bemerkt, bei manchen Individuen zu unangenehmen Folgen; sonst gesunde Arbeiter wurden nach kurzem Aufenthalte im Strontian-Salzhause oder in den Laugenstationen von heftig juckenden Ekzemen befallen, die verschwanden, wenn die Arbeiter andere Arbeit erhielten. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3037.) *β*

Pressverfahren für Diffusionsschnitte.

Von Bosse.

Um Schnitte mit mehr Trockensubstanz zu erhalten, wird empfohlen, die Schnitte warm in die Schnitzelpressen zu bringen und deshalb in den letzten Diffuseuren mit heissem Wasser zu arbeiten. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 26, 1072.)

Dass auf diese Wiedereinführung der ursprünglichen Robert'schen Diffusions-Methode nach ca. 40 Jahren ein Patent ertheilt werden konnte, ist räthselhaft! *λ*

Verfahren zur Concentration von Lösungen.

Von Zahn.

Dieses Verfahren, das speciell für die bei der Melassen-Entzuckerung entstehenden Abfall-Laugen gedacht ist, besteht darin, dass man die Laugen immer wieder zum Verdünnen neuer Mengen frischer Melasse (statt Wasser) benutzt, so lange dies eben praktisch angeht. (Oest. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 26, 1066.)

Dieses Princip ist nichts Anderes als das des „Substitutions-Verfahrens" zur Melassen-Entzuckerung, das seit 1877 bekannt ist und nun abermals patentirt wird. *λ*

Schroeder's Würfelcentrifuge. Von Recht. (Oester. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 26, 1042.)

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