Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 16. April 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 31.) No. 11. 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).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink.

Von H. N. Morse und H. B. Arbuckle.

Richard und Rogers haben gezeigt, dass Zinkoxyd, abgeleitet vom Nitrat, selbst auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, beträchtliche Mengen freien Stickstoffs und freien Sauerstoffs enthält. Diese bisher unbekannte Fehlerquelle bei den Atomgewichtsbestimmungen des Zinks, welche sich auf dem Gewichte solchen Oxydes gründeten, veranlasste die Verf., die frühere Arbeit von Morse und Burton[1]) zu wiederholen. Die Arbeitsmethode bestand darin, das Metall in Nitrat zu verwandeln in Porzellantiegeln und das Nitrat in Oxyd, indem sie dasselbe zuerst mässig, dann in einem Muffelofen auf Stahlschmelztemperatur erhitzten. Zum Freimachen und Auffangen der eingeschlossenen Gase benutzten sie eine besonders construirte Apparatenanordnung, die beschrieben wird. Der von ihnen erhaltene durchschnittliche Werth für das Atomgewicht des Zinks war Zn = 65,457; praktisch ist derselbe identisch mit der Zahl 65,458, welche man aus den Resultaten von Morse und Burton erhält, wenn man dieselben nach der von Richard und Rogers gefundenen, im Oxyd zurückgehaltenen Menge Gas corrigirt. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 195.) *γ*

Ueber Palladiumwasserstoff.

Von J. Shields.

Auf Grund elektrochemischer Versuche kommt Verf. zu dem Ergebnisse, dass im Palladiumwasserstoff der Wasserstoff nicht verflüssigt in den capillaren Poren des Metalles und ebenso wenig im Palladium gelöst (Phänomen einer festen Lösung) enthalten ist. Vielmehr sind Palladium und Wasserstoff chemisch zu einem Hydrid verbunden. Die Zusammensetzung des letzteren ist noch nicht sicher festgestellt, indess glaubt Verf., dass dieselbe der Formel Pd_3H_2 entspricht, nicht aber der von Troost und Hautefeuille angegebenen Formel Pd_2H. (Pharm. Journ. *1898*, 281.) *w*

Einige schlagende Vorlesungsversuche mit Indicatoren.

Von John Waddell.

Die folgenden, zu Vorlesungszwecken geeigneten Versuche zeigen, wie die gewöhnliche Wirkung der in der Alkalimetrie benutzten Indicatoren durch Zusatz gewisser Lösungsmittel verdeckt wird. Diese Reactionen sind der des Kobaltchlorides ähnlich, dessen alkoholische Lösung blau, dessen wässerige Lösung rosa ist. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung tritt die rosa Farbe ein, doch kann die blaue durch Zusatz von Aether wieder hergestellt werden. Die Phänomene werden erklärt durch die Hypothese, dass das dissociirte Kobaltsalz rosa, das nicht dissociirte blau ist, und dass in Gegenwart von genügend Alkohol oder Aether im Ueberschusse die Dissociation vermindert wird. Cyanin in wässeriger, saurer Lösung ist farblos; bei einer Cyaninlösung in conc. Essigsäure ruft Zusatz von Alkohol oder Aceton die blaue Farbe hervor, nach der diese Substanz benannt ist. Wasser verwischt die Farbe, die aber durch weiteren Zusatz von Alkohol oder Aceton wieder erzeugt werden kann. Methylorange in essigsaurer Lösung ist roth, auf Zusatz von Alkohol oder Aceton wird sie gelb, aber auf Zusatz von Wasser wieder roth. Paranitrophenol ist in ammoniakalischer Lösung tief grün; wenn man aber zum *p*-Nitrophenol eine concentrirte wässerige Ammoniaklösung setzt, so kann Aceton die Farbe weit heller machen. Weiterer Zusatz von Aether hebt die Farbe vollständig auf. Zusatz von Alkohol oder speciell Wasser zu der so erhaltenen Flüssigkeit ruft ein intensives Grün hervor. Phenolphthaleïn in conc. Acetonlösung wird durch Zusatz einer beträchtlichen Menge starker Ammoniaklösung kaum gefärbt; weiterer Zusatz von Wasser ruft die intensiv rothe, charakteristische Färbung der alkalischen Lösung dieses Indicators hervor. Bei einer Lösung von Corallin in conc. Ammoniak verwischt ein Zusatz von Aceton die rothe Farbe und ersetzt dieselbe durch eine blassgelbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser wieder roth wird etc. Die Menge Essigsäure oder Ammoniak kann 2—3 Proc. der gesammten Flüssigkeit betragen. (Chem. News *1898*. 77, 131.) *γ*

[1]) Amer. Chem. Journ. *1888*. 10, 311.

Akustische Erscheinungen am elektrischen Flammenbogen.

Von Hermann Th. Simon.

Durch eine zufällige Schaltung von elektrischen Leitungen ist Verf. darauf gekommen, dass, wenn den Stromzuführungsdrähten einer Gleichstrombogenlampe eine zweite, von schwachen intermittirenden Strömen durchflossene Leitung parallel geführt wird, der Lichtbogen einen knatternden Ton von sich giebt. Bei der eingehenden Untersuchung dieser Erscheinung wurde constatirt, dass der Flammenbogen periodische Schwankungen, die sich über den Hauptstrom lagern, bis in alle Einzelheiten der Klangfarbe in Töne verwandelt; demnach kann er als Empfänger bei mikrophonischer Uebertragung jeder Art von Klang und Geräusch dienen. Ferner aber zeigte sich auch umgekehrt, dass Druckschwankungen in der Nähe des Bogens, wie sie in Schallwellen enthalten sind, Stromschwankungen hervorrufen, die inducirend auf einen zweiten, durch ein Telephon geschlossenen Stromkreis einwirken und dort als Töne wahrgenommen werden können. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1898*. 64, 233.) *n*

Zeiss' neues Vergleichsspectroskop.

Von F. G. Kohl.

Das neue Spectroskop, von dem eine eingehende Beschreibung gegeben wird, empfiehlt sich besonders zur Untersuchung von Pflanzenfarbstoffen aller Art. Es besitzt eine grosse Leistungsfähigkeit auch bei relativ ungünstigem Lichte. Selbst bei Mangel jeden directen Sonnenstrahls ist es ein Leichtes, die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien zu erkennen und die Wellenlängen danach einzustellen. Die Ablesung der Wellenlängenscala hat ebenfalls grossen Vortheil. Man erspart das fortwährende Umrechnen bezw. Aufzeichnen der Coordinatensysteme und erhält daher genauere und mit anderen Angaben nach Wellenlängen sofort vergleichbare Werthe. (Botan. Centralbl. *1898*. 73, 349.) *v*

Laboratoriumsnotizen. Von J. Jervis. (Chem. News *1898*. 77, 133.)

Untersuchungen über optische Activität. Von L. Tschugaeff. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 360.)

Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Von W. Landsberger. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 458.)

Bequemer Gasgenerator und Vorrichtung zum Auflösen fester Körper. Von Th. W. Richards. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 189.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von L. M. Dennis und C. H. Benedict.

Die Verf. haben die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3, von welch letzterer sie eine grosse Quantität zur Verfügung hatten, systematisch untersucht. Lithiumtrinitrid $LiN_3.H_2O$ wurde dargestellt durch Neutralisiren von Lithiumhydroxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure und Verdampfenlassen der Lösung an der Luft. Es krystallisirt (die krystallographischen Angaben stammen von A. C. Gill) hexagonal in farblosen, glänzenden Nadeln, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol und hygroskopisch. Natriumtrinitrid, NaN_3, krystallisirt hexagonal. Kaliumtrinitrid, KN_3, krystallisirt in an der Luft beständigen tetragonalen Krystallen. Es ist nur schwach löslich in Alkohol und wird aus wässeriger Lösung durch Zusatz von überschüssigem Alkohol gefällt. Rubidiumtrinitrid, RbN_3, krystallisirt in feinen tetragonalen Nadeln; es ist äusserst löslich in Wasser, in Alkohol aber noch weniger als KN_3 und wird ebenfalls aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt. Mässig erhitzt, schmilzt es, bei hoher Temperatur zersetzt es sich unter Verpuffung und Feuererscheinung. Caesiumtrinitrid, CsN_3, ist so sehr löslich in Wasser, dass eine Krystallisation nur schwierig ist. Die Krystalle sind tetragonal, helle, farblose Nadeln, fast ganz unlöslich in Alkohol. Alle diese Alkalitrinitride sind (bis auf das Lithiumsalz) an der Luft ganz beständig, keines ist direct explosiv. In der Löslichkeit ähneln sie den Alkalichloriden, alle sind in Wasser löslich, die Löslichkeit wächst mit der Atommasse der Base. — Calciumtrinitrid, CaN_6, wurde dargestellt durch Lösen von Calciumoxyd in einer verdünnten Lösung der Säure und Auskrystallisiren über Schwefelsäure. Es sind sehr kleine Krystalle von kaum erkennbarer (ortho-

rhombischer?) Gestalt. Strontiumtrinitrid, SrN_6, ist noch löslicher in Wasser als das vorige, aber weniger löslich als das Baryumtrinitrid, $BaN_6.H_2O$. Während Curtius dieses Salz als wasserfrei beschreibt, enthielten die Krystalle der Verf. Wasser. Das Salz krystallisirt triklin in glänzenden Nadeln. Die Nitride dieser letzteren Gruppe (Erdalkalien) sind alle in Wasser löslich, die Löslichkeit wächst mit der Atomgrösse der Base. Alle explodiren beim Erhitzen, die Heftigkeit der Explosion nimmt mit steigender Stärke der Base ab. Sie werden an der Luft basisch; die wässerigen Lösungen verlieren beim Stehen auch langsam Stickstoffwasserstoffsäure und werden beim Erhitzen auf dem Wasserbade schnell basisch. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 225.) γ

Ueber Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd.

Von Heinrich Bamberger.

Verf. macht auf die folgenden Reactionen des Natriumsuperoxydes als Vorlesungsversuch zur Darstellung von metallischem Natrium aufmerksam: 1. Natriumsuperoxyd und Kohlenstoff (Holzkohle, Koks oder Graphit), gut gepulvert, werden gemischt und im bedeckten Tiegel auf ca. 300—400° erwärmt. Die Reaction nach der Gleichung: $3\,Na_2O_2 + 2\,C = 2\,Na_2CO_3 + Na_2$, ist heftig, das Natrium findet sich nach dem Erkalten als Belag oder in Tropfen an dem Deckel oder der oberen Tiegelwandung. 2. Natriumsuperoxyd und Erdalkalicarbide (Calciumcarbid). Die Reaction verläuft mit fast explosionsartiger Heftigkeit nach der Gleichung: $7\,Na_2O_2 + 2\,CaC_2 = 2\,CaO + 4\,Na_2CO_3 + 3\,Na_2$. Wenn in der Mischung überschüssiges Carbid vorhanden ist, so wird amorpher Kohlenstoff abgeschieden, bezw. es bleibt neben abgeschiedenem Kohlenstoff Carbid unzersetzt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 451.) β

Notiz über die gegenseitige Einwirkung von Cyaniden und Thiosulfaten.

Von Leonard Dobbin.

Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat in conc. Lösungen innig mit einander gemischt werden, eine interessante Umwandelung stattfindet: Das Thiosulfat giebt die Hälfte seines Schwefels ab und wird in Sulfit verwandelt, während das Cyanid gleichzeitig in Thiocyanat umgewandelt wird. Wenn Kaliumsalze angewendet werden, geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich: $K_2S_2O_3 + KCN = K_2SO_3 + KCNS$. (Chem. News *1898*. 77, 131.) γ

Verbindungen von Chromsäure und Titansäure.

Von Blondel.

Chromsäure in conc. Lösung löst Titansäure auf; die Geschwindigkeit der Auflösung hängt sowohl von der Art der Darstellung der Titansäure ab, als auch von dem Grade der Concentration der Chromsäure und von der Temperatur. Unter den günstigsten Bedingungen kann 1 Aequivalent Chromsäure 1 Aequivalent Titansäure auflösen. Eine solche Lösung wird zersetzt durch Verdünnen; geschieht letzteres nach und nach, so fallen Producte aus, die mehr und mehr reich an Titansäure sind. Die Zusammensetzung des Niederschlages schwankt mit dem Gehalte an Chromsäure, Titansäure und Wasser und mit der Temperatur. Durch Verdünnen einer conc. Lösung von 1 Th. TiO_2 in 4 Th. CrO_3 mit 8 Th. Wasser bei 50° oder 6 Th. Wasser bei 100° fällt ein Körper $3\,TiO_2.2\,CrO_3.H_2O$, durch Verdünnen mit 25 Th. kalten Wassers oder 8 Th. Wasser bei 100° eine zweite Verbindung $2\,TiO_2.CrO_3.2\,H_2O$ und durch Verdünnen mit 50 Th. Wasser in der Kälte oder 12 Th. Wasser bei 100° eine dritte Verbindung $3\,TiO_2.CrO_3.3\,H_2O$. Eine an Chromsäure noch reichere Verbindung kann man noch erhalten als Ammoniaksalz. Versetzt man die Lösung von 1 Aequivalent Titansäure in 4 Aequivalenten CrO_3 mit 1 Aequivalent Ammoniak, so fällt der oben erwähnte zweite Körper aus; beim Verdampfen der Mutterlauge im Vacuum scheidet sich dann das Salz $TiO_2.3\,CrO_3(NH_4)_2O.H_2O$ in hexagonalen Prismen aus. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. 19, 218.) γ

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. Von A. Werner. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 16, 109.)

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. Von S. M. Jörgensen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 16, 184.)

Vorläufige Notiz über die Reduction von Metalloxyden bei hohen Temperaturen. Von Fanny R. M. Hitchcock. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 232.)

3. Organische Chemie.

Directe Nitrirung der Paraffine.

Von R. A. Worstall.

Im Allgemeinen constatiren die Lehrbücher, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe entweder gar nicht durch Salpetersäure, heisser oder kalter, angegriffen werden, oder wenn dies der Fall ist, vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt werden. Die einzige Arbeit über directe Nitrirung der Paraffine ist anscheinend von Konowalow ausgeführt worden. Derselbe hat wohl secundäre und tertiäre Mononitroverbindungen erhalten, aber nie die Bildung eines primären Nitrokohlenwasserstoffs beobachten können. Aus den Resultaten des Verf. geht nun hervor, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Kohlenwasserstoffe sowohl eine oxydirende, als auch eine nitrirende ist. Bei vielen Versuchen mit Hexan, Heptan und Octan unter Anwendung verschieden concentrirter Säuren erhielt Verf. stets folgende Oxydationsproducte: Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. Die Paraffine sind, wie weiter aus vorliegender Arbeit folgt, sehr leicht einer directen Nitrirung fähig; bei der Nitrirung in offenen Gefässen erhielt Verf. nur primäre Nitroparaffine, und keine Spur von secundären oder tertiären Nitroverbindungen wurde beobachtet, während nach Konowalow die normalen Paraffine, im geschlossenen Rohre nitrirt, nur secundäre Nitrokohlenwasserstoffe geben. Verf. beschreibt folgende Körper: Hexan C_6H_{14}, Nitrohexan $C_6H_{13}NO_2$, Dinitrohexan $C_6H_{12}(NO_2)_2$, Heptan C_7H_{16}, Nitroheptan $C_7H_{15}NO_2$, Dinitroheptan $C_7H_{14}(NO_2)_2$, Octan C_8H_{18}, Nitrooctan $C_8H_{17}NO_2$, Dinitrooctan $C_8H_{16}(NO_2)_2$. Die Dinitrokohlenwasserstoffe werden höchst wahrscheinlich gebildet durch weitere Nitrirung der Mononitrokohlenwasserstoffe, und es ist möglich, dass die erwähnten Oxydationsproducte herrühren von einer weiteren Einwirkung der Säure auf eine dieser Nitroverbindungen oder auf beide. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 202.) γ

Zur Kenntniss ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Von R. Walther.

Die Condensation von Aldehyden mit Cyanverbindungen bestimmter Structur, welche V. Meyer zuerst mittelst Natriumäthylats durchgeführt hat, erfolgt auch durch blosses Erhitzen der Componenten. Beim Erhitzen von Benzylcyanid und Benzaldehyd oberhalb 200° findet aber nicht nur Wasseraustritt, sondern secundär auch Verseifung der Cyangruppe und Abspaltung von Kohlensäure statt. Benzaldehyd und Phenylessigsäure geben beim Erhitzen unter Druck unter Kohlensäureabspaltung Stilben, und zwar erfolgt bei 250° das Maximum der Stilbenbildung. Beim Erkalten scheidet sich das Stilben zum Theil in grossen Blättern ab. Es ist dies ein bequemes Darstellungsverfahren des Stilbens. In analoger Weise setzen sich auch Salicylaldehyd und Cuminaldehyd um. Bei Benutzung von Formaldehyd scheint die Reaction bei 200° spontan zu erfolgen, wie aus dem steten Zerspringen der Röhren bei dieser Temperatur zu schliessen ist. Jedenfalls wird in angedeuteter Weise die Synthese einer grösseren Reihe bekannter und noch nicht dargestellter Kohlenwasserstoffe und Säuren durchführbar sein. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 111.) w

Ueber Allylmethyltertiärbutylcarbinol.

Von Al. Gnedin.

Unter den tertiären Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n+1}.OH$ sind solche Verbindungen noch nicht bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung ein tertiäres Radical in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom, welches mit dem Hydroxyl verbunden ist, besitzen. Verf. hat nun durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf das tertiäre Butylmethylketon (Pinakolin) $(CH_3)_3C.CO.CH_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Wasser das Allylmethyltertiärbutylcarbinol $(CH_3)_3C.C\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\OH\\CH_3\end{cases}$ erhalten. Dasselbe ist eine farblose, stark camphorartig riechende Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung zu Prismen krystallisirt, die bei —7° schmelzen. Der Siedepunkt des Alkohols liegt bei 168,4°. Obgleich der Alkohol ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, dreht derselbe nicht die Polarisationsebene. Bei seiner Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht das entsprechende Glycerin $C_9H_{20}O_3$, welches als eine Hydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols angesprochen werden kann. Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 87—88° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Bei der Oxydation des Allylmethyltertiärbutylcarbinols mit 4-proc. Kaliumpermanganatlösung in solcher Menge, dass auf 1 Vol. des Alkohols 4 Atome Sauerstoff kommen, entsteht die β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure: $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.OH-CH_2-COOH$. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 104.) w

Ueber das 3,4,5-Tribromanilin und einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols.

Von C. Loring Jackson und F. B. Gallivan.

Gelegentlich ihrer Versuche, das vicinale Tetrabrombenzol darzustellen, erhielten die Verf. das 3,4,5-Tribromanilin. Der von ihnen isolirte Körper, den sie als Tribromanilin (NH_2:1, Br:3,4,5) durch Ueberführung in das vicinale Tribrombenzol vom Schmelzpunkt 87° identificirten, schmilzt nun entgegen früheren anderen Angaben (Körner: 130°) bei 118—119°. Die Verf. beschreiben dann noch Verbindungen dieses Tribromanilins, sowie einige andere Verbindungen, welche sie bei ihren obigen Versuchen erhielten. Es werden folgende Körper erwähnt: 3,4,5-Tribromanilin, das Chlorid, Bromid und Sulfat dieses Körpers,

Tribromphenylurethan $C_6H_2Br_3NHCOOC_2H_5$(NH:1, Br:3,4,5),

Tribromacetanilid $C_6H_2Br_3NHCOCH_3$(NH:1, Br:3,4,5),

Tribromnitroacetanilid $C_6HBr_3NO_2NHCOCH_3$(NH:1, Br:3,4,5, NO_2:2),

Tribromnitranilin $C_6HBr_3NO_2NH_2$(NH:1, Br:3,4,5, NO_2:2),

Tribromphenylurethan $C_6H_2Br_3NHCOOC_2H_5$(NH:1, Br:2,4,5),

Tribromnitroacetanilid $C_6HBr_3NO_2NHCOCH_3$(NH:1, Br:2,4,5),

Tribromnitranilin $C_6HBr_3NO_2NH_2$(NH_2:1, Br:2,4,5),

Tribromnitrophenetol (aus Tribromdinitrobenzol und Natriumäthylat) etc. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 179.) γ

Synthese von Diphenylhydantoin.

Von W. Hentschel.

Bischoff und Hausdörfer haben die auffallend träge Einwirkung von Phosgen auf Phenylglycinanilid durch Verwendung des letzteren in Form seiner Natriumverbindung erzwungen und sind so unter Ringschliessung zu dem Hydantoinderivat gelangt. Verf. ging zur Darstellung desselben Productes vom Phenylglycinester aus, der in Benzollösung glatt mit Phosgen reagirt. Das gebildete Carbaminsäurechlorid giebt, mit Anilin condensirt, ein Harnstoffderivat, welches schon bei mehrmaligem Umkrystallisiren unter Alkoholabspaltung in Diphenylhydantoin übergeht. Die Phasen des schwierigeren, von Bischoff eingeschlagenen Weges, sowie des neuen, bequemen Verfahrens bringt folgende Uebersicht zum Ausdruck:

Bischoff und Hausdörfer:	Neues Verfahren:
$C_6H_5.NH.CH_2.COOC_2H_5$	$C_6H_5.NH.CH_2.COOC_2H_5$
$C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$	$C_6H_5.N(COCl).CH_2.COOC_2H_5$
$C_6H_5.N(COOC_2H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$	$C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).CH_2.COOC_2H_5$
$C_6H_5.N.CH_2.CO.N.C_6H_5$ (N—CO—N)	$C_6H_5.N.CH_2.CO.N.C_6H_5$ (N—CO—N)

Bei einmaliger Darstellung erfolgte die Bildung des Chlorides aus Glycinester mit 50 Proc. der berechneten Ausbeute, die des Hydantoins mit einer der theoretischen sich nähernden. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 508.) *β*

Ueber Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hülfe des Stickoxyds.

Von W. Traube.

Während man früher das Stickoxyd für einen gegen organische Verbindungen sehr wenig reactionsfähigen Körper hielt, wirkt, wie Verf. bereits zeigte, dasselbe unter geeigneten Bedingungen auf sehr viele organische Verbindungen unter Bildung stickstoffhaltiger Derivate ein. Mit Stickoxyd zu reagiren vermögen ungefähr alle die Körper, welche durch salpetrige Säure in Isonitrosoverbindungen übergeführt werden können, nämlich Acetessigester, Malonsäureester und deren Monoalkylderivate, Acetbernsteinsäureester, aliphatische Nitrokörper, Ketone, die neben Carbonyl eine Gruppe CH, CH_2 oder CH_3 enthalten, ferner Diketone, sodann Phenylessigester, Benzylcyanid, Resorcin, Phloroglucin, Menthon, Carvon und ähnliche Stoffe. Diese Verbindungen reagiren indess nur in Gegenwart eines Alkalis mit dem Stickoxyd. Man wendet alkoholische, mit Natrium- oder Kaliumäthylat versetzte Lösungen an. Die Einwirkung des Stickoxyds ist meistens sehr energisch; beispielsweise absorbirt Aceton unter bestimmten Versuchsbedingungen in 1 Minute etwa 400—500 ccm Stickoxydgas. Die Stickoxydreaction, wie Verf. die neue Synthese nennt, ist eine Additionsreaction; es werden zwei oder auch vier Mol. Stickoxyd von einem Molecül des reagirenden Körpers ohne Abspaltung irgend welcher Atome direct aufgenommen, wobei ein oder zwei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch eine bezw. zwei Gruppen N_2O_2H ersetzt werden. Benzylcyanid nimmt beispielsweise vier Mol. Stickoxyd auf: $C_6H_5.CH_2.CN + 4\,NO = {C_6H_5 \atop CN}{>}C{<}{N_2O_2H \atop N_2O_2H}$. Werden, wie in diesem Falle, zwei Gruppen N_2O_2H gebildet, so treten diese stets an dasselbe Kohlenstoffatom. Die Gruppe N_2O_2H bedingt stark saure Eigenschaften; bei Gegenwart des für die Reaction nothwendigen Natriumäthylats bezw. Natriumhydrats entstehen daher stets Natriumsalze, die gewöhnlich in Alkohol unlöslich sind und sich daher ausscheiden. Die Gruppe N_2O_2H an Kohlenstoff gebunden enthaltende Verbindungen sind die von Franchimont entdeckten Nitramine. Dieselben sind indess ganz verschieden von den vom Verf. mittelst der Stickoxydreaction erhaltenen Verbindungen, welche er Isonitramine nennt. Dagegen erweisen sich diese Körper identisch mit den durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *β*-substituirte Hydroxylamine entstehenden Nitrosohydroxylaminen und mit den von v. Baeyer in der Terpenreihe aufgefundenen Bisnitrosylsäuren. Als aufgelöste Formel für die Gruppe N_2O_2H der Isonitramine bevorzugt Verf. die Atomgruppirung —N — N.OH (N und N durch —O— verbunden).

Die bei der Stickoxydreaction sich bildenden Natriumsalze sind trocken in einer trockenen Atmosphäre sehr beständig und haltbar; bei Gegenwart von Feuchtigkeit und besonders in wässeriger Lösung sind aber manche sehr leicht veränderlich. In freiem Zustande sind die bis jetzt dargestellten Isonitramine sämmtlich verhältnissmässig labil. Erst sehr wenige von ihnen wurden krystallisirt erhalten. — Verf. beschreibt eingehend die von ihm dargestellten Isonitramine und Abkömmlinge derselben. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **300**, 81.) *w*

Zur Kenntniss des Scopolamins und Scopolins.

Von W. Luboldt.

Das zur Untersuchung dienende Scopolamin wurde im Laboratorium von Gehe & Co aus der Wurzel von Scopolia atropoides gewonnen. Die Ausbeute betrug neben 0,4 Proc. Hyoscyamin und Atropin bis 0,03 Proc. Scopolamin. Verf. erhielt die freie Base in farblosen, rhomboëdrischen Krystallen der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$. Das daraus dargestellte Hydrobromid hatte die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + 3\,H_2O$, wie das s. Z. von E. Schmidt beschriebene Salz, und ist identisch mit dem Scopolaminum hydrobromicum des D. A.-B. III. — Scopolin wurde erhalten durch Spaltung des Scopolaminhydrobromids mit Barytwasser am Rückflusskühler. Das freie Scopolin $C_8H_{13}NO_2$ schmilzt bei 110° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether und Chloroform. — Scopolinhydrochlorid $C_8H_{13}NO_2.HCl + H_2O$, erhalten durch Neutralisation einer wässerigen Scopolinlösung mit Salzsäure, krystallisirt beim langsamen Verdunsten derselben in farblosen, tafelförmigen Krystallen. Das Hydrobromid und Hydrojodid werden analog erhalten, krystallisiren aber wasserfrei. — Scopolinsulfat $(C_8H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$ lässt sich aus wässeriger Lösung nicht krystallisirt erhalten. Aus alkoholischer Lösung durch Aether abgeschieden, bildet es ein hygroskopisches krystallinisches Pulver. — Die empirische Formel des Scopolins $C_8H_{13}NO_2$ unterscheidet sich von der des Tropins $C_8H_{15}NO$ durch einen Mindergehalt von 2 Atom H und einen Mehrgehalt von 1 Atom O. Das Tropin erleidet nach Ladenburg[2]), in essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure unter Druck erhitzt, eine Wasserabspaltung, und es entsteht Tropidin $C_8H_{13}N$. Beim Scopolin fand unter analogen Bedingungen eine solche Wasserabspaltung nicht statt. Es bildete sich Acetylscopolin $C_8H_{12}NO_2(C_2H_3O)$. Bei vorsichtiger Oxydation des Tropins mit Permanganat erhielt Merling[3]) Tropigenin $C_7H_{13}NO$. Analog erhielt Verf. aus dem Scopolin das Scopoligenin $C_7H_{11}NO_2$. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in prismatischen Krystallen, welche schon bei etwas über 100° sublimiren, aber erst bei 205—206° schmelzen. Die Salze des Scopoligenins, von denen das chlor-, brom- und jodwasserstoffsaure und das oxalsaure dargestellt wurden, lassen sich aus Wasser und verdünntem Weingeist leicht krystallisirt erhalten. — Wie das Tropigenin beim Behandeln mit Jodmethyl zu Tropin regenerirt wird, so lässt sich auch das Scopoligenin durch Jodmethyl in Scopolin überführen. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 11.) *s*

Ueber einige Scopoleïne.

Von W. Luboldt.

Wie das Tropin ist auch das Scopolin *(siehe vorstehendes Referat)* zur Esterbildung befähigt. Wie Ladenburg[4]) gezeigt hat, ist das Atropin ein natürlich vorkommender Ester des Tropins, nämlich ein Tropyltropeïn. Analog ist das Scopolamin ein Tropylscopoleïn. Auch künstlich sind solche Ester zu erhalten, wie die Firma E. Merck Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylscopoleïn bereits fabrikmässig darstellt. Verf. stellte noch dar Salicylscopoleïn $C_{15}H_{17}NO_4$, weisse in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, ferner Phenylglykolylscopoleïn $C_{16}H_{19}NO_4$, sowie eine Anzahl von Salzen der beiden Körper. Das künstlich dargestellte Tropylscopoleïn $C_{17}H_{21}NO_4$ erwies sich jedoch nicht als identisch mit dem natürlichen, dem Scopolamin, sondern nur als isomer. Es scheint kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge isomerer zu sein. Das natürliche Scopolamin wird darin übergeführt, wenn es längere Zeit bei 230° geschmolzen gehalten wird. Die mydriatische Wirkung des Tropylscopoleïns auf das menschliche Auge ist weniger stark, als die des natürlichen Scopolamins. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass Tropylscopoleïn sich in Scopolamin umwandeln lässt, was noch eingehender zu prüfen ist. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 33.) *s*

Scopolamin.

Von E. Schmidt.

Das deutsche Arzneibuch hat das Hyoscinum hydrobromicum (nach Ladenburg $C_{17}H_{23}NO_3.HBr + 3^1/_2\,H_2O$) ersetzt durch Scopolaminum hydrobromicum (nach E. Schmidt $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + 3\,H_2O$). Wie Verf. betont, beweisen die in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten (vergl. Luboldt), dass trotz der Polemik von O. Hesse keine Veranlassung vorliegt, den Namen „Scopolamin“ für die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ aus der Literatur zu streichen und durch „Hyoscin“ zu ersetzen. Letzteres bezeichnet vielmehr ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 9.) *s*

Ueber das Scopolamin.

Von E. Schmidt.

Es hat sich ergeben, dass im Handel Scopolaminhydrobromid vorkommt, welches die richtige Zusammensetzung des Präparates des Arzneibuches $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + 3\,H_2O$ und die gleiche Krystallform, aber ein geringeres Drehungsvermögen besitzt. Verf. hat nun gefunden, dass dieser Unterschied zurückzuführen ist auf einen Gehalt an optisch inactivem Scopolamin. Diese Base präexistirte jedoch nicht in der vom Verf. untersuchten Wurzel von Scopolia atropoides, sondern wurde erst bei der Isolirung der darin enthaltenen Alkaloide unter dem Einflusse der zur Alkalisirung benutzten starken Basen gebildet, wie auch schon Hesse[5]) die Beobachtung gemacht hat, dass das Drehungsvermögen des Scopolamins durch Zusatz von wenig Natronlauge sehr vermindert wird. Verf. konnte ferner nachweisen, dass das inactive

[2]) Lieb. Ann. Chem. *1883.* **217**, 117.
[3]) Lieb. Ann. Chem. *1881.* **206**, 343.
[4]) Lieb. Ann. Chem. *1883.* **217**, 128.
[5]) D. chem. Ges. Ber. *1896.* **29**, 1780.

Scopolamin identisch mit dem Atroscin Hesse's ist, welcher behauptete[6]), das käufliche Scopolaminum hydrobromicum sei ein Gemisch der Hydrobromide zweier Basen, des Hyoscins und des damit angeblich isomeren Atroscins. Das inactive Scopolamin wurde vom Verf. auf mehrfach verschiedene Weise dargestellt; ausserdem wurde normales Scopolaminhydrobromid und inactives Scopolaminhydrobromid (Atroscinhydrobromid Hesse) in der Universitätsklinik für Augenkranke in Breslau genau geprüft. (Arch. Pharm. *1898.* 236, 47.)

Durch Schmidt's und Luboldt's neueste Mittheilungen dürfte für Jeden, der unparteiisch prüft, die Streitfrage Scopolamin: Hyoscin — E. Schmidt: O. Hesse endgültig zu Gunsten des Scopolamins $C_{17}H_{21}NO_4$ entschieden sein. *s*

Ueber Hydrocinchonin.

Von O. Hesse.

Die Cinchonarinden, aus denen das Cinchonin dargestellt wird, enthalten nur wenig Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}N_2O$, dagegen begleitet dasselbe in relativ grosser Menge das Cinchonin in der Rinde von Remijia Purdieana, aus welcher es direct mittelst Platinchlorid gewonnen werden kann. Man löst das Cinchonin-Hydrocinchoningemisch in einem kleinen Ueberschuss verdünnter Salzsäure — der Ueberschuss an Salzsäure darf nur etwa $^1/_4$ Mol. HCl betragen — und fügt Platinchlorid hinzu. Es entsteht ein reichlicher, flockiger gelber Niederschlag, der sich zum Theil nach kurzer Zeit in körniges Cinchoninplatinsalz umwandelt, während der grösste Theil des Hydrocinchoninplatinsalzes flockig bleibt und sich durch Schlemmen leicht von der erstgenannten Verbindung trennen lässt. Aus dem flockigen Salz wird die Base durch Ammoniak abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Den Schmelzpunkt des Hydrocinchonins fand Verf. zu 268—269°. Es löst sich bedeutend schwerer in Chloroform-Alkoholmischung als das Cinchonin und ist, wie bereits Caventou und Willm constatirten, weniger rechtsdrehend als das Cinchonin unter den gleichen Verhältnissen. Von den Salzen des Hydrocinchonins beschreibt Verf. das neutrale und saure Platinsalz, sowie das neutrale Sulfat; weiter hat er durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 85° das Acetylhydrocinchonin $C_{19}H_{23}N_2O.C_2H_3O$, eine amorphe, harzartige Masse, sowie die Hydrocinchoninsulfonsäure $C_{19}H_{23}N_2O.SO_2OH$ dargestellt. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* 300, 42.) *w*

Giftige Boragineenalkaloide.

Von K. Greimer.

Verf. hat gefunden, dass ausser Echium vulgare auch noch Cynoglossum officinale und Anchusa officinalis ein Alkaloid enthalten, das aus den gereinigten Extracten durch Fällungsmethoden krystallinisch erhalten worden ist. Dasselbe übte bei Froschversuchen in Dosen von 0,02—0,03 eine lähmende Wirkung nach Art des Curare aus. Näheres wird Verf. baldigst mittheilen. (Pharm. Ztg. *1898.* 43, 173.) *s*

Ueber das Silbersalz der 4-Nitro-2-amidobenzoësäure und sein Verhalten gegen Alkyl- und Acylhaloide. Von H. L. Wheeler und Bayard Barnes. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 217.)

Formamid und sein Natrium- und Silbersalz. Von Paul C. Freer und P. L. Sherman jr. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 223.)

Ueber die Zersetzung von Diazoverbindungen. XIII. Studie über die Reaction der Diazophenole und der Salze von Chlor- und Bromdiazobenzol mit Aethyl- und Methylalkohol. Von Frank Kenneth Cameron. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 229.)

Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf *p*-Amidophenol und dessen Aether. Von A. Piutti und R. Piccoli. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 330.)

Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzalacetophenons. Von J. Tambor und F. Wildi. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 349.)

Ueber das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige Acidylsemicarbazide. Von O. Widman und Astrid Cleve. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 378.)

Ueber die Einwirkung des Anilins auf Dioxyweinsäure. Von Arnold Reissert. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 382.)

Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf substituirte Nitrotoluole. Von Arnold Reissert und J. Scherk. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 387.)

Ueber Derivate des Cycloheptans. Von Eduard Buchner und Andreas Jacobi. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 399.)

Ueber *β*-Isophenylessigsäure. Von Eduard Buchner und Ferdinand Lingg. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 402.)

Ueber alkylschwefligsaure Salze. Von Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 405.)

Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen. Von Oscar Piloty. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 452.)

Ueber ein Nitrosooctan. Von O. Piloty und O. Ruff. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 457.)

Ueber den halbseitigen Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff. Von Edgar Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 479.)

Darstellung von bleifreien Ammoniumsalzen der Wein- und Citronensäure. Von L. de Koningh. (Chem. News *1898.* 77, 119.)

[6]) D. chem. Ges. Ber. *1896.* 29, 1777.

Ueber Isonitramin- und Nitrosoisobuttersäure. Von M. Gomberg. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 300, 59.)

Ueber die Alkylirung der Isonitraminfettsäuren. Von H. Sielaff. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 300, 129.)

Zur Kenntniss des *β*-Naphthochinolins. Von Ad. Claus und H. Besseler. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 49.)

Zur Kenntniss des *α*- oder (1)-Naphthochinolins. Von Ad. Claus. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 68.)

Ueber die Structurbeziehungen der beiden Naphthochinoline. Von Ad. Claus. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 85.)

Parapseudopropylnaphthensäure (Hexahydrocuminsäure). Von W. Markownikoff. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 95.)

4. Analytische Chemie.

Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure.

Von C. F. Walker.

Nach Riegler[7]) soll Jodsäure leicht in reinem Zustande zu bekommen sein, und bei der Titration einer Natriumthiosulfatlösung mit Jodsäure soll die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$$

verlaufen, worauf, wenn alles Natriumthiosulfat oxydirt ist, der erste überschüssige Tropfen Jodsäure mit dem Jodnatrium nach der Gleichung:

$$5\,NaJ + 6\,HJO_3 = 5\,NaJO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

Jod erzeugt, wodurch ein scharfes Mittel zur Bestimmung des Endpunktes gegeben wäre. Verf. constatirt dem gegenüber, dass die gewöhnliche „chemisch reine" Jodsäure renommirter Firmen mehr als die theoretische Menge Jod enthält, wahrscheinlich in Folge des Gehaltes an Anhydrid. Eine brauchbare Jodsäure kann aber erhalten werden, wenn man sie durch Lösen des gereinigten Anhydrids, Auskrystallisiren und Trocknen über Schwefelsäure bereitet. Ein so dargestelltes Präparat enthält bei sofortigem Gebrauche die theoretische Menge Jod. Weiter findet Verf., dass die Menge Jodsäure, welche zur Zersetzung einer gegebenen Menge Natriumthiosulfat nothwendig ist, beträchtlich oberhalb oder unterhalb der nach obiger, von Riegler aufgestellten Gleichung berechneten Menge liegt. Die Reaction zwischen Jodsäure und Thiosulfat ist so unbestimmt und in ihrer Vollständigkeit so von Zeit, Concentration und Masse abhängig, dass ihre directe Anwendung zu Titrationszwecken ausgeschlossen erscheint. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 16, 99.) *w*

Die Handelsanalyse des Bauxits.

Von Wm. B. Phillips und David Hancock.

Als Resultate ihrer umfassenden Ausführungen machen die Verf. auf folgende hauptsächliche Punkte aufmerksam: 1. Es ist sehr wichtig, bei der Analyse von Bauxit zu unterscheiden zwischen dem Aluminiumtrihydrat, welches in Schwefelsäure leicht löslich ist, und den anderen Thonerdeverbindungen, die schwer löslich sind. 2. Eine Aenderung ist wünschenswerth in der Grundlage der Werthschätzung, durch welche dem Aluminiumtrihydrat ein höherer Werth zu geben wäre, als der in irgend einer anderen Form vorhandenen Thonerde. 3. Es empfiehlt sich die Annahme einer neuen Nomenklatur, wonach die in Schwefelsäure von 50° Bé. bei 100° während einer Stunde lösliche Thonerde „freie Thonerde", die in rauchender Schwefelsäure lösliche „nutzbare (available) Thonerde" genannt wird, während unter „gebundener Thonerde" die Differenz zwischen den vorstehenden Werthen verstanden wird. 4. Ebenso müsste eine einheitliche Analysenmethode angenommen werden, welche in gleicher Weise für den Producenten, den Händler und den Consumenten von Bauxit zur Alaunfabrikation bindend wäre. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 209.) *γ*

Volumetrische Bestimmung von Kobalt.

Von Harry B. Harris.

Im Gegensatze zu Zink und Mangan, für welche sich volumetrische Methoden einen dauernden Platz in der Analyse errungen haben, giebt es für Nickel und Kobalt nur volumetrische Methoden von untergeordneter Bedeutung. Verf. hat nun die hauptsächlichsten Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Kobalts einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, um dieselben vielleicht durch kleine Modificationen allgemein brauchbar zu machen. Es wurden geprüft: 1. Winkler's Methode[8]), 2. McCulloch's Methode[9]), 3. Fleischer's Methode[10]), 4. Donath's Methode[11]). Nach sorgfältiger Wiederholung dieser Methoden, wobei Verf. auch, wo es von Vortheil erschien, wechselnde Bedingungen herstellte, glaubt er zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass keine derselben den für eine zuverlässige Bestimmung des Kobalts erforderlichen Grad von Genauigkeit besitzt. Eine gute volumetrische Methode hierfür bleibt noch zu erwarten. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 173.) *γ*

Reagens zur Bestimmung des Harnstoffs.

Von G. Meillère.

Die in üblicher Weise angewandte Natriumhypobromitlösung hat nur geringe Haltbarkeit. Verf. verwendet eine im Augenblicke der Be-

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 219.
[8]) Ztschr. anal. Chem. *1864.* 3, 420.
[9]) Chem. News *1889.* 59, 51, 205.
[10]) Journ. prakt. Chem. *1870.* 2, 49.
[11]) D. chem. Ges. Ber. *1879.* 12, 1868.

stimmung im Ureometer selbst bereitete Lösung, wobei er von der sog. concentrirten Javel'schen Lauge ausgeht, welche 30 Vol. actives Chlor enthält. Diese Lösung wird mit dem gleichen Volumen Natronlösung 1:10 verdünnt. Für die Bestimmung lässt Verf. auf 10 ccm des auf $^1/_5$ verdünnten Harns 10 ccm der verdünnten Javel'schen Lauge einwirken, zu der im Moment der Operation 1 ccm Bromkaliumlösung 1:5 gegeben wird. In Folge der Verdünnung der Flüssigkeiten kann die Erwärmung fast vernachlässigt werden, und man kann nach 5 Minuten ablesen. (Répert. Pharm. *1898*. 3. sér., 10, 59.) *w*

Ueber die Fällung des Harnstoffs durch Phosphorwolframsäure.

Von A. Chassevant.

Nach der classischen Methode von Pflüger und Bleibtreu trennt man den Harnstoff von den übrigen krystallisirbaren stickstoffhaltigen Producten im Harne, indem man letztere mit einer salzsauren Lösung von Phosphorwolframsäure von bestimmter Concentration fällt. Hierbei bleibt Harnstoff wie die Ammoniaksalze in Lösung. Verf. hat nun constatirt, dass Harnstofflösungen, mit obiger Lösung von Phosphorwolframsäure gemischt, einen krystallinischen, in überschüssigem Wasser löslichen Niederschlag geben, wenn die Concentration der Harnstofflösungen mehr als 2 Proc. Harnstoff beträgt. Es entsteht also dann ein Niederschlag von phosphorwolframsaurem Harnstoff. Wenn man die überstehende klare Lösung titrirt, so findet man, dass der Gehalt an in Lösung gebliebenem Harnstoff 2 Proc. beträgt. Dies ist für die praktische Anwendung der Pflüger'schen Methode von grosser Wichtigkeit; man muss die Lösungen, bevor man sie mit Phosphorwolframsäure fällt, derart verdünnen, dass ihr Gehalt an Harnstoff unter 2 Proc. beträgt. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. 19, 255.) *γ*

Ueber die Olivenöle von Douro (Portugal).

Von A. J. Ferreira da Silva.

Verf. erhielt bei der Untersuchung zweier reiner Oele von ausgezeichneter Qualität folgende Werthe: Dichte bei 15° C. 0,917 und 0,917, Jodzahl 83,3 und 86,1, Schwefelsäure-Verseifung absolut 36 und 36, relativ 87 und 87, freie Fettsäuren 0,99 und 1,04. Beide Oele gaben mit dem Baudouin'schen Reagens (zuckerhaltige Salzsäure) Rosafärbung, obwohl sie unbedingt frei waren von Sesamöl. Es steht dies im Einklang mit der Angabe Domergue's[12]), dass auch reine Olivenöle, von Tunis und Algerien, mit Baudouin's Reagens sich rosa färben, und mit der analogen Angabe von Villavecchia und Fabris bezüglich italienischer Olivenöle von Bari, Brindisi und Lecce. Die Richtigkeit des Vorschlages von Milliau, nicht die Oele selbst, sondern die aus ihnen durch Verseifung abgeschiedenen und bei 110° getrockneten Fettsäuren mit Baudouin's Reagens zu prüfen, fand auch Verf. bestätigt; die aus beiden untersuchten Oelen abgeschiedenen Fettsäuren gaben keine Färbung mit dem Reagens. Mit Toches' Reagens (Lösung von 2 g Pyrogallol in 30 g Salzsäure) gaben auch die Oele selbst keine Färbung, wonach letzteres zuverlässiger sein dürfte als die zuckerhaltige Salzsäure. Man schüttelt 15 g Oel mit 15 g von Toches' Reagens und erhitzt nach erfolgter Trennung beider Schichten die Säureschicht 5 Minuten lang, wobei mit Sesamöl purpurrothe Färbungen auftreten. (Monit. scient. *1897*. 4. sér. 12, 184.)

Villavecchia und Fabris gelangten unlängst zu dem Ergebniss, dass die bei Einwirkung zuckerhaltiger Salzsäure auf Sesamöl entstehende Rosafärbung durch die Reaction des aus dem Zucker gebildeten Furfurols bedingt ist. Sie schlagen deshalb vor, die zuckerhaltige Salzsäure durch eine Lösung von Furfurol in mit Salzsäure versetztem 95-proc. Alkohol zu ersetzen. *w*

Bestimmung von Zucker im Harn.

Von A. McKellar.

Das Verfahren des Verf. besteht in einer Combination derjenigen von Trommer und Pavy. Benutzt wird eine Lösung von 90,5 grains Kupfersulfat, 2 Unzen 225 grains Wasser und 4 Unzen Glycerin (1 Unze = 28,3495 grains, 1 grain = 0,0648 g). Jede halbe Unze dieser Lösung, die sich in geschlossenen Flaschen unverändert hält, zersetzt 0,75 grain Traubenzucker. Zum Nachweis des Zuckers im Harn kocht man gleiche Raumtheile der Kupferlösung und von Kalilösung der Pharmakopöe (Lösung mit 5,84 Proc. KOH) im Reagensglase und fügt etwas von dem Harn hinzu. Bei Gegenwart von Zucker scheidet sich rothes Kupferoxydul aus. Zur quantitativen Bestimmung versetzt man $^1/_2$ Unze der Kupferlösung mit dem gleichen Volumen officineller Kalilösung, fügt einen grossen Ueberschuss Ammoniak hinzu, kocht und giebt unter Rühren den mit 2 Th. Wasser verdünnten Urin in kleinen Theilen hinzu. Ist die Reaction beendet, dann ist die blaue Färbung ganz verschwunden und die Flüssigkeit klar. Der verbrauchte Harn enthielt 0,75 grain Traubenzucker. (Pharm. Journ. *1897*, 168.) *w*

Darstellung von Saccharose.

Von Pellet.

Zur Controle der Polarisationapparate verwendet man völlig reinen Zucker, den Verf. durch allmäliche (event. wiederholte) Krystallisation aus alkoholischer Lösung, Waschen der Krystalle mit Alkohol von 70 bis zu 100 Proc., und vorsichtiges Trocknen bei 35—40° darzustellen empfiehlt. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 813.)

Nach Landolt ist bekanntlich die Controle der Polarimeter mittelst Zuckerlösungen, der zahlreichen Fehlerquellen halber durchaus verwerflich und unmöglich!

[12]) Chem.-Ztg. Repert. *1891*. 15, 15.

Rübenanalyse mittelst Le Docte's Apparat.

Von Andrlik.

Dieser Apparat liefert gute, mit der heissen Digestion Pellet's stimmende Zahlen, falls das Reibsel genügend fein ist; zur Bereitung desselben ist die Stanek'sche Reibe (mit unten 1,63 mm breiten Sägeblätter-Zähnen) geeignet. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 295.) *λ*

Ueber Pentosan-Bestimmung.

Von Stift.

Nach Zeisel, sowie nach Stift, enthält Merck's Phloroglucin puriss. noch 30 Proc., oft sogar 35 Proc. Diresorcin, ohne jedoch deshalb zur Bestimmung der Pentosane untauglich zu sein, denn die Reaction zwischen Furfurol und Phloroglucin erfolgt so rasch, dass das trägere Diresorcin sich nicht an der Condensation betheiligen kann. Zur Filtration des Phloroglucin-Niederschlages ist der entsprechend vorgerichtete Gooch'sche Tiegel sehr geeignet; eine zwischen 6—24 Stunden variirende Trockendauer bedingt keine Unterschiede. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 27, 19.) *λ*

Gleichzeitige volumetrische Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk in Wasser. Von Lucien Robin. (Journ. Pharm. Chim. *1898*. 6. sér. 7, 283.)

Bestimmung von Orlean in der Milch. Von A. Leys. (Journ. Pharm. Chim. *1898*. 6. sér. 7, 286.)

Neues Ureometer. Von A. Chassevant. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. 19, 256.)

Die Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege. Von J. K. Phelps. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 16, 85.)

Beitrag zur Aschenbestimmung. Von D. B. Dott. (Pharm. Journ. *1898*, 282.)

Ueber Papierprüfung. Von O. Goeltzer. (Pharm. Ztg. *1898*. 43, 189.)

Verbessertes Pipette-Pyknometer. Von Herles. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 401.)

Untersuchung der Samenrüben. Von Bartos. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898*. 22, 405.)

Analyse des Strontianhydrates. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 816.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von F. A. Genth jr.

Bei der Prüfung von Nahrungsmitteln auf Salicylsäure bedient man sich am besten der von G. Krause angegebenen Destillationsmethode, wobei man, wie folgt, verfährt. Die Substanz wird mit Phosphorsäure in einem Mörser zu einem Brei angerieben, wenn nöthig unter Zugabe von Wasser. Nach einiger Zeit presst man durch ein Tuch ab und unterwirft 50—75 ccm der Flüssigkeit der Destillation; je 5 ccm des Destillates prüft man mit Eisenchlorid. Die Salicylsäure destillirt mit den Wasserdämpfen. In den ersten Theilen des Destillates erhält man meist keine Reaction, bei geringen Mengen nur in den letzten Partien. Die Methylesterreaction ist zum Nachweise geringer Mengen nicht brauchbar. Verf. konnte in einer Reihe Conserven, die als salicylsäurefrei galten, immer Salicylsäure nachweisen. Untersuchungen über die Natur des Destillates und andere werden in Aussicht gestellt. (Journ. Franklin Institute *1898*. 145, 228.) *nn*

Ueber die Gewichtsbestimmung des Milchfettes durch Extraction mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate.

Von N. A. Orlow.

Bei der Bestimmung von Fett in Frauenmilch wurde statt Aether Chloroform angewendet, weil dieses bequemer und gefahrloser ist. Bei Parallelversuchen mit Aether wurden keine grösseren Differenzen gefunden, als bei zwei Bestimmungen nach derselben Methode. (Farmaz. Journ. *1898*. 20, 113.) *a*

Glukose in Butter.

Von C. A. Crampton.

Seit einigen Jahren wird Glukose für Butter angewendet, welche zum Export nach tropischen Ländern, Westindien oder Südamerika, bestimmt ist. Statt der chemischen Antiseptica (Borax, Salicylsäure etc.) nehmen die Exporteure Glukose unter gleichzeitigem mässigen Salzzusatze. Verf. fand in verschiedenen Proben: 3,36, 4,15, 10,02 („Beurre rouge", nach Guadeloupe exportirt) und 2,95 Proc. Glukose. Verf. geht dann auf den Nachweis der Glukose in Butter ein. Eine geringe Kupferreduction durch den wässerigen Auszug darf noch nicht als qualitativer Nachweis von Glukose in der Butter angesehen werden, da dieselbe von dem vorhandenen Milchzucker oder von irgend welchen Eiweisskörpern herrühren kann. Doch kann eine beträchtliche Fällung von Fehling'scher Lösung sicher der Anwesenheit von Glukose oder Zucker zugeschrieben werden. Verf. meint, dass neben ihrer conservirenden Wirkung die Glukose wahrscheinlich mechanisch wirkt, indem sie mehr Wasser in der Butter zurückhält, als diese sonst behalten würde. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 201.)

Vorrichtung zum Nachweis des Sesamöles bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine.

Von C. A. Neufeld.

Beistehend skizzirten einfachen Apparat empfiehlt Verf. für die amtliche Vorprüfung von Margarine etc. auf Sesamöl. Derselbe besteht aus einem starkwandigen, von 5 zu 5 ccm bis zu 20 ccm graduirten Reagensglase, welches mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung ragt der eine Schenkel des am Ende ausgezogenen Hebers bis nahe an den Boden des Reagensglases, die zweite Bohrung wird durch ein Glasstäbchen verschlossen. Zur Prüfung des Fettes giebt man die vorgeschriebenen 10 ccm geschmolzene Margarine und 10 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht in den Cylinder, verschliesst mit einem Kork und schüttelt $^1/_2$ Minute. Tritt in Folge vorhandener Farbstoffe Färbung der Säure ein, so stellt man das Reagensglas in ein Wasserbad und setzt, nachdem sich die Flüssigkeiten klar geschieden haben, den Kautschukstopfen mit Heber auf, während dessen äusseres Ende mit dem Finger oder mit einem durch Glasstab auf der einen Seite geschlossenen Stückchen Gummischlauch verschlossen und nach dem Aufsetzen des Stopfens wieder geöffnet wird. Die warme Salzsäure steigt im Heberohr empor; sobald ihr Niveau im Aussenschenkel tiefer als im Cylinder ist, lockert man den Glasstab in der Bohrung des Stopfens und hebert die Säure ab. Hierauf wird wieder neue Säure zu dem Fette gegeben und in obiger Weise operirt, bis die Säure farblos bleibt. Diese Säure wird sammt den überschüssigen 5 ccm Fett abgehebert und das im Cylinder enthaltene Fett wie bekannt geprüft. (Ztschr. f. Untersuchung. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 156.) *st*

Analysen von Kaviar.

In der Moskauer städtischen Sanitätsstation sind Analysen von gepresstem und frischem (körnigem) Kaviar gemacht worden. Gepresster Kaviar enthielt 37—38,5 Proc. Feuchtigkeit und frischer 55—61 Proc. In der Trockensubstanz sind 51—59 Proc. Eiweiss und 19,7—31 Proc. Fett vorhanden. Der Fett- und Eiweissgehalt in den beiden Sorten unterscheidet sich nur wenig, einen Unterschied in beiden Sorten bildet nur der grössere Aschengehalt im gepressten Kaviar, vorzugsweise aus Kochsalz bestehend, welches von der Bereitung herrührt. In einer Probe Presskaviar wurde eine Verfälschung mit vegetabilischem Oele nachgewiesen. Ferner wurde die Menge der freien Säuren bestimmt, wobei es sich erwies, dass je billiger die Sorte, desto mehr freie Säuren vorhanden waren. Die Zahl schwankte von 15—54,7 Proc. (Farmaz. Journ. *1898.* 20, 120.) *a*

Ueber die sog. gekochten Weine (Vini cotti).

Von G. Paris.

Verf. hat eine Reihe aus der Provinz Teramo stammender „gekochter Weine" analysirt. Die Ergebnisse waren folgende:

Jahrgang	Zahl der Proben	Alkohol	Extract	Asche	Säure	Invertzucker	Glycerin	Phosphorsäure	Flüchtige Säure	Eisenoxyd
1873	1	8,66	37,71	0,31	2,46	31,02	1,20	0,192	0,22	0,0031
1874	1	13,46	6,18	0,26	0,96	3,12	1,02	0,0508	0,07	0,0047
1875	5	Max. 12,16	8,76	0,22	1,72	4,14	0,95	0,057	0,24	0,0071
		Min. 10,72	4,29	0,19	1,05	1,29	0,77	0,036	0,08	0,0023
1884	1	11,84	7,50	0,22	0,90	4,58	0,81	0,0437	0,06	0,0038
1886	1	10,96	5,26	0,23	1,01	1,44	1,00	0,0384	0,06	0,0051
1887	1	10,21	3,58	0,24	1,02	0,65	0,75	0,0387	0,06	0,0038
1895	1	12,39	3,93	0,30	0,75	0,92	0,89	0,0588	0,06	0,0033

Die Herstellung von gekochten Weinen, wozu zuckerarme und säurereiche Moste verwendet werden, geschieht in Mittel- und Unteritalien in der Weise, dass die Moste über freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft und hierauf nach Zusatz von wenig frischem Traubenmost der Gährung überlassen werden. So erhaltene Jungweine zeigen einen unangenehmen Geschmack, nehmen aber beim Lagern das Aroma des Marsalaweines an. Die Weine haben eine dunkelgelbe Farbe und zeigen keinen „Kochgeschmack". Zum Unterschiede von dem durch stärkeres Einkochen von Most erhaltenen dunklen Malagaweinen herrscht bei diesen italienischen conc. Mosten allgemein Lävulose über Dextrose vor. Trotz der verhältnissmässig geringen Concentration (ausgenommen Probe I) zeigen die gekochten Weine fast alle zuckerfreie Extracte und einen Gehalt an Phosphorsäure wie conc. Süssweine. Der Glyceringehalt, sowie der Gehalt an Sulfaten ist ebenfalls ganz normal. Charakteristisch ist der hohe Eisengehalt der gekochten Weine, auf Grund dessen sie Beachtung als Medicinalweine verdienen. (Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 164.) *st*

Analyse der Granatäpfel.

Von A. Bornträger und G. Paris.

Da in Südspanien Granatäpfel zur Bereitung von Wein verwendet werden sollen, wurden sowohl die Früchte, als auch der frische und vergohrene Saft näher geprüft, und hierbei wurde Folgendes beobachtet: Das Gewicht der aus Mittel- und Unteritalien stammenden Früchte schwankte je nach der Reife zwischen 189 und 380 g. Der Ertrag an Saft von 1000 g der Früchte betrug 364—613 g. Die Analyse der Samen ergab: 35,02 Proc. Wasser, 1,54 Proc. Rohasche, 6,85 Proc. Fett, 12,64 Proc. Stärke, 9,38 Proc. Eiweiss und 22,41 Proc. Rohfaser. Der filtrirte, schön rothe Saft von 6 Proben zeigte eine Gesammtsäure (auf Citronensäure + H_2O berechnet) von 0,37—3,36 Proc., Citronensäure 0,46—3,60 Proc. (die hohen Säurezahlen rührten von unreifen Früchten her), Invertzucker 7,81—13,69. Die Asche enthält dieselben Mineralstoffe wie Aschen von Traubenmosten. Sowohl bei reifen wie unreifen Granatäpfeln war von Zuckerarten stets die Lävulose im Ueberschuss, Rohrzucker konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Der mit Hefe vergohrene Most besitzt Himbeergeruch und orangerothe Farbe. Die Analyse ergab:

Zahl d. Proben.		Alkohol.	Extract.	Asche.	Säure.	Glycerin.	Phosphorsäure.
3	Max.	6,99	5,55	0,61	3,34	0,52	0,0372
	Min.	4,37	2,27	0,36	0,49	0,40	0,0144

Hiernach verläuft die Gährung ganz normal; jedoch werden nur alkoholarme Getränke erhalten. Die Weine aus reifen Früchten zeigen eine mit Traubenwein übereinstimmende Acidität. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. *1898.* 1, 158.) *st*

Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren.

Von H. Weller.

Verf. hat seine früheren Versuche, die Stärke in Wurstwaaren mittelst Zinkchlorid in Lösung überzuführen, fortgesetzt und beobachtet, dass es neben zugesetzter Stärke hauptsächlich Eiweiss- oder ähnliche Körper des Fleisches sind, welche vom Zinkchlorid gelöst werden und die Ablenkung des polarisirten Lichtes bedingen. Bei Fleisch- und Blutwürsten gelingt es, diese optisch activen Körper mittelst Sublimat aus der Lösung abzuscheiden, bei Leberwürsten sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen. Nach der in der früheren Mittheilung angeführten Methode kann in Folge der in Lösung gehenden Eiweisskörper, selbst unter Verwendung von 5 g Zinkchlorid, nur eine beschränkte Menge Stärke, höchstens 5 Proc. in Lösung übergeführt werden. Es empfiehlt daher Verf. für die quantitative Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren folgende Arbeitsweise: 40 g der fein zerhackten und gleichmässig zerriebenen Wurstprobe übergiesst man in einem 200 ccm-Kolben mit 100 ccm Wasser, 0,3 g Zinkchlorid und 0,5 g Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und erhitzt die Mischung unter öfterem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade. Man lässt abkühlen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und trennt die trübe Flüssigkeit mittelst nicht zu enggewebten Colirtuches von der Wurstmasse. 50 ccm der colirten Flüssigkeit werden in einem 100 ccm-Kölbchen noch einmal mit 0,3 g Zinkchlorid und 0,5 g Salzsäure (sp. G. 1,19) zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten gesättigte Sublimatlösung bis zur Marke hinzugefügt und die Flüssigkeit nach dem Umschütteln filtrirt. In der klaren Lösung kann die Stärke entweder durch Polarisation oder nach dem Ausfällen mit absolutem Alkohol durch Wägung ermittelt werden. Die durch Alkohol aus der Zinkchloridlösung gefällte Stärke ist in Wasser klar löslich. Bei der Polarisation einer Lösung von oben genannter Concentration entspricht 1° V. S. 0,3772 g reiner Kartoffelstärke. Wie bereits früher mitgetheilt wurde, zeigen die Lösungen der übrigen Stärkearten in Zinkchlorid ein etwas anderes optisches Drehungsvermögen als Kartoffelstärke. Die Differenzen sind jedoch nur geringe. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussm. *1898.* 1, 167.) *st*

Ueber die Methoden der Feinheitsbestimmung der Mehle.

Von V. Vedrödi.

Verf. unterzog die von S. Cerkez empfohlene Methode zur Feinheitsbestimmung der Mehle, welche darauf beruht, dass der Feinheitsgrad dem Oelgehalte umgekehrt proportional ist, und die eigene Methode[13]), die sich auf den Aschengehalt der Mehle gründet, einer vergleichenden Prüfung, wobei der empirisch festgestellte Feinheitsgrad, d. h. die Marke des betreffenden Mehles, zur Grundlage diente. Unter 56 Bestimmungen zeigten nach Cerkez 19 Proben oder 33,9 Proc. mit der Feinheitsnummer der Mühle Uebereinstimmung, nach des Verf. Verfahren stimmten 40 Proben oder 71,4 Proc. mit der Marke der Mühle überein. Die nach letzterer Methode erhaltenen Differenzen sind auch weit geringer, als wenn man den Oelgehalt bestimmt. Der von Cerkez gegen des Verf. Verfahren vorgebrachte Einwand, dass die Aschenbestimmung bei Mehlen, die unter Anwendung von Mühlensteinen hergestellt wurden, durch den Sand der Steine beeinflusst werde, ist nach den vorliegenden Untersuchungsresultaten von 371 Mehlproben nicht stichhaltig. Für die Ausführung der Aschenbestimmung von Mehlen soll ein Muffelofen, der zu gleicher Zeit die Prüfung mehrerer Proben gestattet, empfehlenswerth sein. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 87.) *st*

6. Agricultur-Chemie.

Einwirkung von Formaldehyddampf auf die Keimung des Rübensamens.

Von Stift.

Stift berichtet über Versuche, Rübensamen mit Formaldehyddampf zu desinficiren, bei denen sich zeigte, dass 24-stündige intensive Einwirkung die Keimfähigkeit nicht schwächte; da er, aus äusseren Gründen,

[13]) Chem.-Ztg. Repert. *1893.* 17, 319.

diese Versuche nicht fortsetzen konnte, so empfiehlt er dies den in der Praxis Stehenden, da sich Wurzelbrand u. dgl. vielleicht auf diese Weise bekämpfen lassen werden. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 1.) λ

Die Bewurzelung der Culturpflanzen.

Von E.

Einer in Wien vorhandenen Sammlung gemäss, betragen die Wurzellängen folgender Culturpflanzen in cm (die eingeklammerten Zahlen geben das Alter in Tagen an): Wicken 22 (50), Pferdebohnen 26 (90), Kartoffeln 40 (90), Raps 63 (240), Klee 79 (90), Klee 80 (1-jährig), Hafer 90 (50), Klee 95 (2-jährig), Hirse 95 (90), Zuckerrübe 110 (150), Gerste 110 (90), Roggen 134 (reif), Weizen 165 (reif), Raps 200 (300), Luzerne 475 (5-jährig). (Blätter f. Rübenb. *1898.* 5, 53.) λ

Beziehung der Grösse der Rübenknäuel zu ihrem Culturwerth. Von Lubanski. (Blätter f. Rübenb. *1898.* 5, 49.)

Biologische Studien über „Alinit". Von Stoklasa. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 22, 305 und 364.)

Ueber Rübensamen-Bewerthung. Von Herles. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 22, 329.)

Meteorologische Einflüsse auf die Rübenentwickelung. Von Kuntze. (Ztschr. Rübenz. *1898.* 48, 105.)

Rüben-Anbauversuche in England. Von Stein. (Sugar Cane *1898.* 30, 121.)

Zuckerrohrcultur in Mauritius. Von Bonâme. (Sugar Cane *1898.* 30, 142.)

Rübenanbau in Norwegen. Von —n. (D. Zuckerind. *1898.* 23, 385.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Bestimmung des Jodoforms.

Von G. Meillière.

Man giebt das Jodoform in einen Kolben, verdampft, wenn der Körper gelöst ist, giebt 25 ccm reine chlorfreie Salpetersäure hinzu, versetzt mit einem geringen Ueberschusse Silbernitrat (1,70 g auf 1 g Jodoform) und verbindet den Kolben mit einer Liebig'schen Kugelröhre, welche einige ccm Silbernitratlösung enthält. Der Kolben wird zunächst langsam 10 Minuten lang erhitzt, unter Vermeidung des Kochens, worauf man die Temperatur steigert, um die Zersetzung zu beenden. Bei gut geleiteter Operation wird sich die Silberlösung in der Kugelröhre nicht trüben; ist dies doch der Fall, so giebt man den Inhalt derselben mit zu dem Kolbeninhalt. Giebt die Salpetersäure keine nitrosen Dämpfe mehr ab, so verdünnt man mit Wasser auf 150 ccm, erhitzt bis zur Klärung, sammelt den Niederschlag von Jodsilber auf einem gewogenen Filter, wäscht, trocknet bei 100° und wägt. (Répert. Pharm. *1898.* 3. sér. 10, 102.) *w*

Jodoformogen.

Von K. Gaab.

Unter diesem Namen kommt jetzt als Ersatz des Jodoforms ein Jodoformeiweiss in den Handel in Gestalt eines hellgelblichen, lockeren Pulvers, welches das Jodoform derartig fest gebunden enthält, dass letzteres durch die üblichen Jodoformlösungsmittel nur sehr langsam herausgewaschen werden kann. Das patentirte Darstellungsverfahren besteht im Wesentlichen darin, dass eine Jodoformlösung mit Eiweisslösung in Gegenwart eines Eiweissfällungsmittels zusammengebracht, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und einer geeigneten andauernden Erhitzung unterworfen wird. Es besitzt alle guten Eigenschaften des Jodoforms ohne dessen penetranten Geruch und zeigt in der Art und Weise, sowie in der Zuverlässigkeit der Wirkung völlige Uebereinstimmung mit dem Jodoform. (Pharm. Central-H. *1898.* 39, 181.) *s*

Ueber das Creolin.

Von A. Gawalowski.

Als Kriterien eines guten Creolins stellt Verf. leichte anhaltende Emulgirfähigkeit, milden Geschmack, theerig-aromatischen, nicht unangenehmen Geruch auf. Die Prüfung hat sich zu erstrecken auf: 1. die Ermittelung des zwischen 1,02—1,10 liegenden spec. Gewichtes, 2. den Phenolgehalt, 3. Reaction (neutral oder höchstens schwach alkalisch), 4. Harzgehalt, 5. Gehalt an indifferenten Kohlenwasserstoffen und neutralisirten Säuren, 6. Emulgirfähigkeit und Emulsionsdauer, 7. Bakteriengiftigkeit und 8. Abwesenheit directer Blutgifte. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1898.* 36, 161.) *s*

Saure Reactionen der Tincturen.

Von K. Dieterich.

Schon E. Dieterich hat darauf hingewiesen, dass fast alle Tincturen eine saure Reaction zeigen. Als saure Bestandtheile kommen nach dem Verf. vor Allem harzartige Körper in Betracht, ferner Bitterstoffe, Farbstoffe, Gerbstoffe, Gerbsäuren, Phlobaphene, Pflanzensäuren. Speciell scheinen es Harze bezw. harzartige Körper zu sein, welche mit dem Alter der Tincturen theils aus Doppelverbindungen abgespalten, theils hydrolysirt werden, so dass mehr freie Harzsäure entsteht und auf diese Weise die Säurezahl mit dem Alter der Tinctur steigt. Da aber gleichzeitig mit dem Verharzen derartiger Tincturen eine Einbusse an wirksamen Bestandtheilen zusammenhängt, so liegt die Nothwendigkeit vor, alle Tincturen auf ihren Säuregehalt zu prüfen. Verf. will binnen Kurzem ein reichhaltiges Material über die Grenzwerthe der Säurezahlen aller pharmaceutischen Tincturen bringen. (Pharm. Post *1898.* 31, 129.) *s*

Ueber Cantharidin.

Von H. G. Greenish und H. Wilson.

Die Verf. kritisiren zunächst die für die Bestimmung des Cantharidins in Vorschlag gebrachten Methoden und empfehlen das folgende Verfahren: Man mischt 20 g der Fliegen in Form von Pulver No. 40 in einer Reibschale mit 25 ccm eines Gemisches aus 1 Vol. Eisessig, 2 Vol. rectificirtem Spiritus und 3 Vol. Chloroform, lässt etwa 1 Stunde bedeckt stehen und sodann die Flüssigkeit freiwillig oder unter sehr gelindem Erwärmen verdunsten. Die trockene Masse wird im Soxhlet-Apparat mit Chloroform völlig extrahirt (was gewöhnlich in 1 Stunde der Fall ist), die Chloroformlösung in einen etwas Wasser enthaltenden Scheidetrichter gebracht, die in das Wasser übergehende Essigsäure nahezu (aber nicht völlig) mit Kalilösung neutralisirt und das Ganze kräftig geschüttelt. Die Chloroformschicht wird hierauf in einer Schale vorsichtig verdampft, aus dem Rückstande das Fett durch Waschen mit Petroläther entfernt und der Rückstand nach dem Trocknen successive mit kleinen Mengen absolutem Alkohol gewaschen, bis die noch anhaftende grüne harzige Substanz entfernt ist und rein weisses Cantharidin hinterbleibt. Die alkoholische Waschflüssigkeit wird vorsichtig verdampft. Die Lösung des Fettes in Petroläther versetzt man behufs Gewinnung des noch in derselben enthaltenen Cantharidins mit 20 ccm einer 10-proc. Aetzkalilösung, erwärmt, bis das Fett völlig verseift ist, verdünnt mit warmem Wasser, versetzt in einem Scheidetrichter mit der zum Lösen der freien Fettsäuren genügenden Menge Petroläther, säuert mit Salzsäure an, zieht, nachdem die Fettsäuren von dem Petroläther aufgenommen sind, die wässerige Schicht in einen zweiten Scheidetrichter, wäscht den Petroläther noch mit Wasser und entzieht nun der wässerigen Schicht das Cantharidin durch successives Ausschütteln mit Chloroform. In der so erhaltenen Chloroformlösung wird der Rückstand aus der verdampften alkoholischen Waschflüssigkeit (siehe oben) gelöst. Das Chloroform, welches hauptsächlich Cantharidin und die grüne harzige Substanz gelöst enthält, wird mit Kalkwasser, das einen Ueberschuss an Calciumhydroxyd suspendirt enthält, und mit Kochsalzlösung geschüttelt (das Kochsalz befördert die Abscheidung der Chloroformschicht), worauf man nach erfolgter Trennung der Schichten die wässerige Schicht, die das Cantharidin enthält, wahrscheinlich als Calciumsalz, filtrirt, mit Salzsäure ansäuert, mit Chloroform ausschüttelt, die Chloroformlösung zu dem zuvor bereits isolirten Cantharidin giebt, vorsichtig verdampft, trocknet und wägt. Auf diese Weise wird das gesammte Cantharidin gefunden. Zur Bestimmung des freien Cantharidins verfährt man in gleicher Weise, befeuchtet aber die Droge vor der Extraction nicht mit dem Essigsäuregemisch und unterlässt, da keine Essigsäure zugegen ist, das Waschen der Chloroformlösung mit Wasser. Der Gehalt an gebundenem Cantharidin ergiebt sich aus der Differenz zwischen beiden Resultaten. Verf. fanden den Cantharidingehalt zweier guter Cantharidenmuster in Proc., wie folgt:

frei	gebunden	gesammt
0,5075	0,0525	0,56
0,5075	0,1725	0,68

Die Untersuchung der nach der englischen Pharmakopöe officinellen Cantharidenpräparate ergab, dass 1 Th. Cantharidin enthalten war in 5454 Th. Emplastrum Calefaciens, 1500 Th. Emplastrum Cantharidis, 588 Th. Liquor Epispasticus, 12 963 Th. Tinctura Cantharidis, 2653 Th. Unguentum Cantharidis. Die Verf. schlagen vor, bei Darstellung der Präparate vom Cantharidin selbst auszugehen und denselben folgenden Gehalt zu geben: Acetum Cantharidis 1 : 2000, Emp. Calefaciens 1 : 5000, Emp. Cantharidis 1 : 1000 (nach Dieterich 1 : 289), Liq. Epispasticus 1 : 300 (nach Dieterich 1 : 316), Tinct. Cantharidis 1 : 10000, Ung. Cantharidis 1 : 3000 (nach D. 1 : 1306). Die Verf. geben schliesslich Vorschriften zur Darstellung dieser Präparate. (Pharm. Journ. *1898*, 255.) *w*

Malarin.

Von E. Erdmann.

Ein unter diesem Namen in den Handel gebrachtes Präparat hatte Verf. jüngst[14]) untersucht und als citronensaures Phenetidin erkannt, während es Acetophenonphenetid sein sollte. Etliche Wochen nach der Untersuchung wurde nochmals aus einer Apotheke bezogenes „Malarin" untersucht und identisch befunden mit obigem, in einer Originalflasche erhaltenen Präparate. In Folge einer Reclamation der betr. Fabrik, welche jenes Präparat für das citronensaure Salz des Acetophenonphenetidids gehalten haben will, wurde von Neuem das jetzt als „Malarin" in den Handel gebrachte Präparat untersucht. Dieses erwies sich in der That als Acetophenonphenetidid $C_{16}H_{17}NO$, entstanden aus 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Phenetidin unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Es bildet gelbe, in Wasser unlösliche Krystalle, die bei 88,5—89,5° schmelzen. Gegen Alkalien zeigt es eine bemerkenswerthe Beständigkeit, dagegen wird es durch verdünnte Säuren äusserst leicht zersetzt in Acetophenon und das betreffende Phenetidinsalz. Bezüglich der

[14]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 80.

therapeutischen Wirkung gilt demnach: Was verdünnte Salzsäure bei —1°, was Schütteln mit Weinsäure bei 23° bewirkt, tritt im Magen ebenfalls ein, d. h. das Acetophenonphenetidid wirkt nicht als solches, sondern als ein Gemenge von Acetophenon und Phenetidin. (Pharm. Ztg. *1898*. **43**, 228.) *s*

Ueber Extractum Liquiritiae fluidum.

Von P. Boa.

Nach der britischen Pharmakopöe macerirt man behufs Bereitung des Extractes die Wurzel zweimal mit kaltem Wasser, erhitzt zum Sieden, colirt, verdampft, bis das spec. Gewicht in der Kälte 1,160 ist, und versetzt behufs Präservirung mit $^1/_6$ des Volumens Spiritus. Nach der U. S.-Pharmakopöe ist die Wurzel mit verdünntem Alkohol, unter Zusatz von 3 Proc. Ammoniak, zu erschöpfen. Versuche des Verf. sprechen zu Gunsten der erst erwähnten Vorschrift, also für die Maceration mit Wasser; abgesehen davon, dass der Alkohol ausser dem Glycyrrhizin eine scharf schmeckende Substanz und einen Bitterstoff löst, ist die Verwendung des Ammoniaks nachtheilig; der Geschmack des Extractes wird verändert, während die Ausbeute nicht vergrössert wird. Vortheilhaft ist es dagegen, während der Percolation durch sehr geringen Ammoniakzusatz die Flüssigkeit eben alkalisch zu halten, da sonst wegen der längeren Dauer der Operation leicht saure Reaction eintritt, welche Ausscheidung von Glycyrrhizin zur Folge hat, was durch den geringen Ammoniakzusatz vermieden wird. Auch dem fertigen Extracte fügt man zweckmässig noch sehr wenig Ammoniak zu, wodurch die häufiger beobachtete Ausscheidung eines missfarbigen Niederschlages vermieden wird. (Pharm. Journ. *1898*, 188.) *w*

Ueber die basischen Bestandtheile von Cortex Cascarillae.

Von W. A. H. Naylor.

Verf. erweist, dass die Cascarillrinde als basischen Bestandtheil nicht, wie angenommen ist, Cholin, sondern das demselben nahe stehende Betaïn enthält. Weiter wurde aus der Rinde ein Alkaloid erhalten, dessen Platindoppelsalz in Alkohol löslich ist und aus Wasser in prismatischen Tafeln krystallisirt. (Pharm. Journ. *1898*, 274.) *w*

Ueber den Gehalt der trockenen und frischen Kolanuss an Coffeïn.

Von G. François.

Nach Knebel zersetzt sich das von ihm in der Kolanuss aufgefundene Kolanin unter dem Einflusse eines in der Nuss enthaltenen Fermentes in Coffeïn, Glukose und Kolaroth, und zwar nimmt Knebel an, dass wegen der in den trockenen Nüssen weiter gegangenen Zersetzung dieselben reicher an Alkaloiden sind als die frischen Nüsse. Die Versuche des Verf. ergaben aber, dass der Gehalt an activen Stoffen mit dem Austrocknen nicht zunimmt, und dass, unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der frischen Nüsse, es keinen Vortheil bietet, die letzteren den trockenen Nüssen für die Darstellung galenischer Präparate vorzuziehen. — Bekanntlich enthält ein und dieselbe Schote weisse und rothe Nüsse; wäre Knebel's Annahme richtig, dann müssten die rothen Nüsse, welche mehr Kolaroth enthalten als die weissen, auch alkaloidreicher sein. Der Analyse nach ist aber der Gehalt an activen Stoffen in den rothen und in den weissen Nüssen derselbe. (Répert. Pharm. *1898*. 3. sér. **10**, 60.) *w*

Fouquiera splendens, die Stammpflanze des Ocotilla-Wachses.

Von Eduard Schaer.

Fouquiera splendens, ein zu den Tamariscineen gehörender Strauch des westlichen Nordamerikas, dient zur Gewinnung eines Gummis und einer Wachsart, des Ocotilla-Wachses. Dasselbe wird zu etwa 9 Proc. des Gewichtes der Rinde durch Ausziehen der letzteren mit Petroläther erhalten. Dieses vegetabilische Wachs ist gelblich-grün, hat 0,984 spec. Gewicht und schmilzt bei 84—85°. Es löst sich leicht in warmem absoluten Alkohol, ebenso in Benzol, Schwefelkohlenstoff und in manchen ätherischen und fetten Oelen. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali konnten Melissylalkohol und eine vermuthlich mit Cerotinsäure identische Fettsäure nachgewiesen werden. Jedoch muss das Wachs noch eingehender untersucht werden. Ausserdem enthält die Fouquierarinde etwa 4 Proc. saures Harz, welches in Alkohol, Chloroform und Benzol, nicht aber in Petroläther löslich ist. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 1.) *s*

Ueber Daviesia latifolia.

Von J. Bosisto.

Daviesia latifolia wächst in Victoria, Australien, gehört zu den Papilionaceen und blüht im September und October. Ein Auszug der Blätter soll gegen Fieber Verwendung finden. Das wirksame Princip dürfte eine bitter schmeckende, krystallinische Substanz sein, welche man erhält, wenn man die Blätter mit kaltem Wasser übergiesst, die Temperatur allmälich auf 88° C. erhöht, 2 Stunden diese Temperatur beibehält, auspresst, die Lösung erkalten lässt, filtrirt und sehr langsam bei niedriger Temperatur auf die Hälfte einengt, wobei sich Krystalle ausscheiden. Nach Paul und Cownley ist dieses bittere Princip von Daviesia latifolia leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in feinen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 100—120° wasserfrei werden. Es ist unlöslich in Aether, löslich in siedendem Chloroform und in schwachem Alkohol. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibt ein amorpher Rückstand, der aber bei Zusatz von wenig Wasser bald krystallinisch wird. Aetznatron löst den Körper und beim Zusatz von Säuren wird er wieder unverändert gefällt. Der Schmelzpunkt der bei 120° getrockneten Verbindung liegt bei 146°. Fehling'sche Lösung reducirt sie erst nach der Hydrolyse durch Kochen mit Säure; ihre wässerige Lösung wird durch ammoniakalisches, nicht aber durch neutrales Bleiacetat gefällt. Wahrscheinlich ist der Körper ein Glykosid. (Pharm. Journ. *1898*, 187.) *w*

Ueber Radix Senegae.

Von Edw. Kremers und M. M. James.

Nach Langbeck ist der Geruch der Senegawurzel, welcher mit zunehmendem Alter der letzteren stärker wird, bedingt durch das Vorhandensein von Methylsalicylat, das er als Zersetzungsproduct des Senegins (neben Zucker) auffasst. Er glaubt, durch Bestimmung des Gehaltes der Wurzel an Methylsalicylat das ungefähre Alter derselben ermitteln zu können. Reuter bestreitet, dass Methylsalicylat durch Zersetzung des Saponins (Senegins) entsteht, dessen Zersetzungsproducte Sapogenin und Zucker sind, und findet weiter, dass frische Wurzeln mehr Ester enthalten als alte Wurzeln. Er glaubt, in der Bestimmung des Esters ein Unterscheidungsmerkmal zwischen der echten und falschen Senegawurzel gefunden zu haben, da letztere keinen Ester oder nur Spuren desselben enthält. Die Untersuchungen der Verf. stehen mit vorstehenden Angaben in Widerspruch. Eine Senegawurzel, welche nach Reuter's Verfahren geprüft, keine Spur Methylsalicylat enthielt, lieferte den Ester beim Destilliren mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren. Wurzeln, denen durch Destilliren mit Wasserdampf allein kein Ester mehr entzogen werden konnte, gaben wieder denselben, nachdem man einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt hatte. Hiernach entsteht das Methylsalicylat jedenfalls durch Hydrolyse, wenn auch nicht des Saponins, so doch eines anderen Glykosides. Zur Unterscheidung zwischen echter und falscher Senegawurzel kann die Ermittelung des Estergehaltes nach den Verf. nicht dienen, da auch falsche Wurzeln Methylsalicylat lieferten. (Pharm. Review *1898*. **16**, 45.) *w*

Weitere Mittheilung über das Gummi von Angra Pequena.

Von C. Hartwich.

Verf. glaubt, dass diesem Gummi, abstammend von Acacia horrida, Eingang in die Pharmacie zuzubilligen sei. Es seien zu diesem Zwecke die helleren Stücke auszulesen. Auch die dunkleren Stücke seien, weil ebenfalls in Wasser löslich und von vorzüglicher Viscosität, für viele Zwecke der Technik sehr geeignet. (Apoth.-Ztg. *1898*. **13**, 183.) *s*

Zur Untersuchung von Brustpasten. Von Duyk. (Répert. Pharm. *1898*. 3. sér. **10**, 115.)

Ueber die Antidota der arsenigen Säure. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1898*. **36**, 181.)

Ueber Gymnematabletten. Von Oefele. (Pharm. Central-H. *1898*. **39**, 172.)

Ueber Bau und Entwickelung der Oelzellen und die Oelbildung in ihnen. Von R. Biermann. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 74.)

Jodeisenleberthran. Von C. Groot. (Apoth.-Ztg. *1898*. **13**, 193.)

Zinkgelatine mit Pix liquida. Von A. Roderfeld. (Apoth.-Ztg. *1898*. **13**, 193.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Untersuchungen über das Ausarten der Brauereihefe.

Von A. Jörgensen.

Verf. bespricht die Degenerirungen oder Ausartungen der Hefe in der Praxis, denen eine andere Ursache als Verunreinigung durch fremde Organismen zu Grunde liege. Es hat sich im Laufe der Jahre herausgestellt, dass auch Fälle eintreten können, wo die Culturhefe selbst bei der Verwendung neue Eigenschaften angenommen hat, welche bei den gleichen Verhältnissen im Betriebe stets unverändert hervortreten. Es wurde durch eine gründliche, ins Einzelne gehende Analyse festgestellt, dass die Hefemasse wesentlich nur aus einer einzigen Art bestand, und dass eine wirkliche Umbildung dieser Art während ihrer Anwendung in der Praxis vorliege, wenn bei eintretender Veränderung des Charakters der Hefemasse weder Bakterien noch wilde Hefen nachgewiesen werden konnten. Die Resultate der in dieser Richtung ausgeführten eingehenden Untersuchungen mit Rücksicht auf die Attenuation haben ergeben, dass die Culturen, die aus derselben Art, welche degenerirt war, ausgeschieden waren, sich verschieden verhielten, und dass es möglich war, Gruppen aufzustellen. Verf. führt dann ähnliche Beobachtungen hinsichtlich Veränderung des Geschmackes an und spricht sich schliesslich dahin aus, dass in diesem Falle als Ursache des bitteren Geschmackes das Vorhandensein von Kahmhautzellen anzusehen sei. (Ztschr. ges. Brauw. *1898*. **21**, 113.)

Gleiche Beobachtungen und dahingehende Versuche im Laboratorium und in der Praxis hat H. Will an der wissenschaftlichen Station für Brauerei i. J. 1893 durchgeführt und zum Theil schon kurz zur Mittheilung gebracht. *e*

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