Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. Juni 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 47.) No. 17. 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.

Ueber die Absorption von Stickstoffoxyd durch Eisenoxydulsalze.

Von Thomas.

Es ist seit Langem bekannt, dass alle Ferrosalze in Lösung Stickoxyd absorbiren. Die Arbeiten von Péligot und neuerdings von Gay suchten zu erweisen, dass man in gelöstem Zustande gut charakterisirte Verbindungen erhalten kann, welche bei gewöhnlicher Temperatur ein Streben nach Dissociation besitzen. Was die Menge des absorbirten Gases anbetrifft, so kann man aus den Arbeiten Gay's den Schluss ziehen, dass die von den Ferrosalzen absorbirte Menge Stickoxyd 1. unabhängig ist von der Art des Salzes, 2. unabhängig von dem Grade der Verdünnung der Lösung, 3. proportional dem in ihr enthaltenen Gewichte Eisen im Minimum, 4. eine Function der Temperatur. Diese Absorption beträgt 1 Mol. Stickoxyd auf 2 Atome Eisen oberhalb 12,5° und 2 Mol. Gas auf 3 Atome Eisen unterhalb dieser Temperatur. Verf. zeigt nun in vorliegender Arbeit, 1. dass alle Ferrosalze ohne Ausnahme dieselbe Eigenschaft besitzen, Stickoxyd in wässeriger Lösung zu absorbiren. Während Gay nur beim Chlorid, Sulfat und ammoniakalischen Sulfat diese Absorption untersuchte, verläuft letztere in analoger Weise bei den verschiedensten Salzen, wie Chlorat, Perchlorat, Bromid, Bromat, Jodid, Sulfit, Hyposulfit. 2. Alle Ferrosalze behalten diese Eigenschaft, wenn man Wasser durch ein anderes Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Essigsäure, Aethylenbromid) ersetzt. 3. Die Absorption des Stickoxydes ist wechselnd, je nach dem angewandten Lösungsmittel. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 419.) *γ*

Ueber die Coagulationsgeschwindigkeit von Colloidlösungen.

Von C. E. Linebarger.

Aus den Versuchen des Verf., die mit Lösungen von Colloiden ganz verschiedener Natur (colloidaler Eisenlösung, colloidaler Kieselsäurelösung und Lösungen von Eieralbumin) angestellt wurden, geht hervor, dass, wenn in einem Theile einer Lösung Coagulation eintritt, diese sich nicht unbedingt durch die ganze Masse der Lösung zu verbreiten braucht. Die bisher angenommene Analogie zwischen Colloidlösungen und übersättigten Krystalloidlösungen ist nur eine scheinbare und hat in Wirklichkeit keine Begründung. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass Colloidlösungen mit übersättigten Lösungen vergleichbar sind. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 375.) *γ*

Ueber eine vermuthete Aenderung des Gewichtes mit der Aenderung der Temperatur.

Von Paul R. Heyl.

Verf. glaubte, aus Versuchen schliessen zu müssen, dass beim Wägen heisser Körper ein Gewichtsverlust stattfinde, für welchen die Luftverdünnung allein nicht der Grund sein könne. Zur Feststellung dieser Frage construirte er sich folgenden Apparat: Ein am Boden geschlossener Glascylinder enthielt, von Korkstücken gehalten, zwei in einander geschobene Reagensgläser, deren Zwischenraum mit Eisessig ausgefüllt und luftdicht abgeschlossen war. Zur Erzeugung von Wärme wurde in das innere Rohr ein Glasrohr eingesetzt, welches unten zugeschmolzen, etwas weiter oben verengt wurde. Im untersten Theile des Röhrchens befand sich Schwefelsäure, oberhalb der Verengung ein Stück Aetzkali; das Röhrchen war oben zugeschmolzen, die anderen Röhren gut verschlossen. Der Eisessig wurde zum Gefrieren gebracht, die Röhren in einander eingesetzt und das Ganze gewogen. Dann wurde der Apparat kurze Zeit umgekehrt und wieder gewogen. Die Resultate fielen negativ aus, wenn auch eine geringe Abweichung vom Nullpunkte der Waage beobachtet wurde. (Journ. Franklin Institute *1898*. 145, 385.) *nn*

Elektrische Eigenschaften frisch entwickelter Gase.

Von John S. Townsend.

Verf. weist nach, dass die Gase, die bei der Elektrolyse von Schwefelsäure oder Kalilauge frei werden, elektrisch geladen sind. Die Gase behalten den grössten Theil ihrer Ladung, wenn sie durch eine Waschflasche geleitet werden, und sie besitzen die Eigenschaft, Dampf zu condensiren. Diese letztere Fähigkeit ergiebt sich proportional der Ladung, und diese Proportionalität ändert sich nicht mit der Temperatur. Die Gase liess man ihre Ladung an ein Gefäss abgeben, welches mit einem geaichten Elektrometer verbunden war, so dass man die Stärke der Ladung messen konnte, sobald auch die durchströmende Gasmenge bekannt war. Die Nebelbildung von Wasserdampf geht immer Hand in Hand mit der Gegenwart von geladenen Gasen, und zwar verschwindet bei der Nebelbildung die Ladung im Gas und tritt an den gebildeten Tropfen auf. Wasserstoff, der durch Elektrolyse gewonnen und dadurch elektrisch geladen war, wurde der Diffusion durch eine poröse Thonzelle unterworfen. Es stellte sich das unerwartete Resultat heraus, dass die ungeladenen Theile leichter herauswandern als die geladenen; und zwar liess sich nachweisen, dass die Gastheile ihre Ladung nicht an die Thonzelle abgeben, denn im Innern der Thonzelle steigerte sich die elektrische Ladung während der Diffusion, so dass man durch Diffusion nicht nur ein geladenes Gas von ungeladenen trennen, sondern auch die Elektrisirung in der Volumeneinheit steigern kann. — Wurde Chlorwasserstoffsäure zwischen frischen Kohlenelektroden zersetzt, so wies der Wasserstoff positive Elektricität auf; wurde der Strom umgekehrt, so war die Ladung des Wasserstoffs anfangs positiv, nahm aber ab und wurde nach einiger Zeit negativ. Wurde das Chlor untersucht, so wies es immer eine schwache negative Ladung auf auch beim Wenden des Stromes. Dieses sonderbare Phänomen trat bei Platinelektroden nicht auf, so dass man annehmen muss, dass die grosse Gasabsorption der Kohlenelektroden dabei eine Rolle spielt. (Phil. mag. *1898*. 45, 125.) *n*

Ueber elektrische und magnetische Zerlegung der Kathodenstrahlen.

Von Josef Ritter von Geitler.

Bei der Untersuchung der elektrostatischen Ablenkung der Kathodenstrahlen traf der Verf. auf folgende Erscheinung. Bringt man in den Gang eines Bündels von Kathodenstrahlen einen Draht, so wirft derselbe auf der der Kathode gegenüberliegenden Seite einen Schatten. Ist der Draht elektrostatisch geladen, so werden die Strahlen abgelenkt, und die Schattengrenze des Fluorescenzfleckes verschiebt sich. Verbindet man aber die Kathode mit dem inneren Belege einer Leydenerflasche und das äussere Belege mit dem zu ladenden Drahte, so beobachtet man statt des einen Fluorescenzstreifens eine ganze Anzahl Streifen in ungefähr gleichen Abständen. Die Erklärung ist folgende: Die elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen hängt ab von dem Potential. Wird aber eine Leydenerflasche mit der Kathode verbunden, so wissen wir, dass der Uebergang der Elektricität nicht ein einfacher ist, sondern, dass gedämpfte Schwingungen entstehen, so dass die Kathode nach einander positiv und negativ geladen wird, aber jedesmal mit geringerem Potential. Je geringer aber die Spannung der Kathode ist, um so grösser ist die elektrostatische Ablenkung; deshalb wird der Fluorescenzfleck während der Schwingungen die verschiedenen Lagen nach einander einnehmen. Die Zeiten der Schwingungen sind aber so kurz, dass man sämmtliche Fluorescenzflecke mit einander zu gleicher Zeit sieht. Durch passende Versuchsänderungen beweist er diese Erklärung. Durch Einschalten von Funkenstrecken oder grossen Widerständen in Form von nassen Fäden bringt er entweder die Streifen, die dem hohen Potential entsprechen, oder auch die, welche dem niederen entsprechen, zum Verschwinden. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1898*. 65, 123.) *n*

Die Chemie zu Anfang und Ende des 19. Jahrhunderts. Von J. Korosch-Jakubowitsch. (Farmazeft *1898*. 5, 213.)

Ueber elektrische Oberschwingungen. Von M. Lamotte. (Wied. Ann. Phys. Chem. *1898*. 65, 92.)

2. Anorganische Chemie.

Entstehung von Jodsäure und Jodaten.

Von G. Kassner.

Verf. zeigt, dass durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung Jodate gebildet werden können, bezw. Jod zu Jodsäure oxydirt wird. Wägt man die Componenten auf Grund folgender Gleichung:

$$2\,J + 10\,K_3Fe(CN)_6 + 10\,KOH + Ba(OH)_2 + Aq = Ba(JO_3)_2 + 10\,K_4Fe(CN)_6 + Aq$$

zusammen, so ist in concentrirter Lösung nach 48-stünd. Stehen alles Ferricyankalium in gelbes Blutlaugensalz übergeführt und Baryumjodat $Ba(JO_3)_2$ entstanden. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 165.) *s*

Die Oxyhaloide des Zirkons.

Von F. B. Venable und Charles Baskerville.

I. Zirkonoxychloride. Die Verf. haben 3 Oxychloride dargestellt: 1. Ein Oxychlorid, erhalten in grossen, gut ausgebildeten Krystallen durch Krystallisation aus Wasser. Die Krystalle verlieren an der Luft sowohl Wasser als auch Salzsäure; ihre Formel ist $ZrOCl_2.8H_2O$. 2. Ein Oxychlorid, erhalten durch Fällen mit Salzsäure aus wässeriger Lösung. Dasselbe ist unlöslich in Salzsäure. Es tritt auf als seidenartige Krystalle oder als weisse Masse von sehr feinen Krystallen. Die Formel ist $ZrOCl_2.6H_2O$. 3. Ein Oxychlorid, erhalten durch Krystallisation aus Salzsäure; es hat die Formel $ZrOCl_2.3H_2O$. Die letzten Molecüle Wasser werden verloren bei 180—210°. II. Zirkonoxybromide. Die Verf. beschreiben verschiedene Oxybromide, welche alle zwei Typen angehören mit wechselndem Wassergehalt: $ZrOBr_2 + xH_2O$, wo $x = 3$, 13 oder 14 ist, und $ZrBr(OH)_3 + yH_2O$, wo $y = 1$ oder 2 ist. Alle diese Verbindungen sind zerfliesslich und zersetzen sich an feuchter Luft; die klaren weissen Krystalle, die oft durch freies Brom rosa gefärbt sind, schmelzen zu einem Gummi, häufig unter Entbindung von Bromwasserstoffsäure. Die Salze sind unbeständig selbst in trockener Luft. III. Zirkonoxyjodide. Hinsberg erhielt ein Oxyjodid, $ZrJ(OH)_3.3H_2O$, durch Fällen einer Lösung von Zirkonsulfat mit Baryumjodid in äquivalenten Mengen. Die Verf. stellten ein Oxyjodid dar, indem sie kalt gefälltes Zirkonhydroxyd in starker wässeriger Jodwasserstoffsäure lösten oder Jodwasserstoff in Wasser leiteten, in welchem Zirkonhydroxyd suspendirt war. Sie erhielten nadelförmige, stark durch Jod gefärbte hygroskopische Krystalle beim Verdampfen der Lösung; jeder Versuch, dieselben frei von Jod und gut trocken zu erhalten, misslang. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 321.) γ

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn bei Gegenwart von Metallen der Eisengruppe.

Von F. van Leent.

Behandelt man Zinn bei Gegenwart von Eisen mit mässig conc. Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, so wird ein in Wasser löslicher Rückstand erhalten. Dasselbe tritt ein, wenn Eisen und Zinn getrennt mit Salpetersäure behandelt und die Reactionsproducte vereinigt werden. Aus dieser Lösung scheidet das doppelte Volumen conc. Salpetersäure einen blassgelben Niederschlag ab, welcher nach zweimaligem Auswaschen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 vollständig in Salpetersäure unlöslich wird. Diesem Niederschlage kann das Eisen weder durch längeres Auswaschen, noch durch wiederholtes Fällen des in Lösung übergeführten Niederschlages quantitativ entzogen werden. Auch der im Vacuum über Kalk getrocknete Körper löst sich langsam in Wasser, jedoch wird die Löslichkeit bei längerem Aufbewahren im Exsiccator stark vermindert. In der wässerigen Lösung des mit Salpetersäure wiederholt ausgewaschenen Niederschlages rufen Salpetersäure im Ueberschuss, verdünnte Schwefelsäure, Oxalsäure einen Niederschlag hervor; dasselbe tritt ein beim Erkalten der Lösung. Hierin unterscheidet sich die mit Wasser hergestellte Lösung des direct erhaltenen, noch stark eisenhaltigen Reactionsproductes, denn diese trübt sich selbst beim Eindampfen nicht. Aus der ersteren Lösung scheidet Schwefelwasserstoff einen grünlich-braunen, dichromsaures Kalium einen gelben und Alkalihydroxyd einen weissen Niederschlag ab, welch letzterer im Ueberschuss von Alkali nicht vollständig löslich ist. Die durch Wasser in Lösung übergeführte Zinnverbindung ist nichts Anderes als Metazinnsäure, welche durch einen Ueberschuss von Salzsäure beim Kochen in die gewöhnliche Modification übergeführt wird; denn leitet man jetzt Schwefelwasserstoff ein, so fällt gelbes Zinnsulfid aus. Auch mittelst Cäsium- oder Rubidiumchlorid lässt sich durch die verschiedenen Reactionsproducte nachweisen, dass in der mit Salzsäure versetzten Lösung vor und nach dem Kochen verschiedene Körper enthalten sind. Aus der Analyse der im Vacuum aufbewahrten eisen- und salpetersäurehaltigen Metazinnsäure geht hervor, dass der Körper beständig Wasser und Salpetersäure verliert, und dass kein bestimmtes Verhältniss zwischen der Salpetersäure und dem Eisenoxyd besteht. Analog wie das Eisen verhalten sich die Sesquioxyde des Chroms und Aluminiums — auch deren Nitrate geben mit Zinn beim Eindampfen mit Salpetersäure einen in Wasser löslichen Rückstand, d. h. sie sind im Stande, Zinnsäure in eine lösliche Modification überzuführen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898*. 17, 86.) st

3. Organische Chemie.

Darstellung und Eigenschaften des Formaldoxims.

Von Wyndham R. Dunstan und Arnold L. Bossi.

Wenn eine wässerige Lösung von Formaldoxim mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gemischt wird, welcher man genügend Natronlauge oder Natriumcarbonat zugesetzt hat, um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, so wird viel Wärme entwickelt, und beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das feste Polymere des Formaldoxims als weisser, gelatinöser Niederschlag aus. Wenn aber die noch warme Flüssigkeit, fast unmittelbar nachdem die beiden Lösungen vermischt worden sind, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wird, so wird das Oxim in ätherischer Lösung erhalten, welche sich, wenn nicht hoch concentrirt, nicht so schnell polymerisirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat oder Calciumchlorid und Abdestilliren des Aethers bei möglichst niedriger Temperatur bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, aus welcher man durch fractionirte Destillation das Formaldoxim als farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 83—85° erhalten kann. Eine bessere Methode zur Darstellung des reinen flüssigen Oxims besteht darin, dass man das krystallinische Hydrochlorid, welches leicht erhalten wird durch Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in die gut getrocknete ätherische Lösung des Oxims, mit Alkalien zersetzt. Das flüssige Formaldoxim $CH_2:NOH$ brennt mit lebhafter grüner Flamme, wobei viel Cyanwasserstoff erzeugt wird: $CH_2.NOH = H_2O + HCN$. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es allmälich gelatinös und verwandelt sich langsam in das weisse, amorphe Polymere. In Abwesenheit von Wasser verbindet sich das Oxim mit Säuren und bildet Salze, von denen verschiedene krystallisirt erhalten worden sind. Das Hydrobromid und Hydrochlorid sind gut charakterisirte, krystallinische Verbindungen; sie enthalten 3 Th. Formaldoxim gebunden an 1 Th. Säure $(CH_2:NOH)_3HCl$ und $(CH_2:NOH)_3HBr$. Durch Einwirkung von Alkalimetallen auf trockene ätherische Formaldoximlösung werden Metallderivate erhalten. Formaldoxim wirkt kräftig reducirend auf Lösungen vieler Metallsalze; Silber, Gold und Quecksilber werden als Metalle gefällt, während Kupfersalze zu Cuproverbindungen reducirt werden. Formaldoxim giebt auch krystallisirte Acetyl- und Benzoylderivate. (Journ. Chem. Soc. *1898*. 73, 353.) γ

Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd.

Von L. Claisen.

Propargylaldehyd $CH\,C.COH$ und der Phenylpropargylaldehyd $C_6H_5.C\,C.COH$ lassen sich ziemlich leicht aus Acroleïn bezw. Zimmtaldehyd erhalten. Das nächstliegende Verfahren, Behandlung der Dibromide des Acroleïns und des Zimmtaldehyds mit alkoholischem Kali, konnte hier nicht angewendet werden, weil dabei die Aldehydgruppe in Mitleidenschaft gezogen würde. Wendet man aber statt der freien Bromaldehyde deren Acetale (*s. nächste Seite*) an, so ist die Aldehydgruppe gegen den Angriff der Alkalien geschützt, und es findet nur die beabsichtigte Abspaltung von Bromwasserstoff statt, z. B. $CH_2Br.CHBr.CH(OC_2H_5)_2 = CH\,C.CH(OC_2H_5)_2 + 2HBr$. Man erhält also die neuen Aldehyde zunächst als Acetale und kann aus den letzteren dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure die Aldehyde selbst gewinnen, z. B. $CH\,C.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O = CH\,C.COH + 2C_2H_5.OH$. — 1. Propargylaldehyd ist ein dünnflüssiges, in Wasser leicht lösliches und bei 59—61° siedendes Liquidum, welches Nase und Auge fast noch stärker reizt als Acroleïn. Verf. erhielt ein Anilid und ein Hydrazon. 2. Phenylpropargylaldhyd. Verf. ging hier aus von dem Monobromzimmtaldehyd, welcher sich leicht und reichlich aus gereinigtem Cassiaöl durch Bromirung erhalten lässt. Der Phenylpropargylaldehyd ist ein farbloses Oel von durchdringendem, an Zimmtaldehyd erinnerndem Geruch. Er kann nur im Vacuum destillirt werden (Siedep. 118° bei 17 mm); unter gewöhnlichem Druck gekocht, zersetzt er sich mit reichlicher Entbindung von Kohlenoxydgas. Zahlreiche, meist schön krystallisirende Derivate des Aldehyds, sowie einige Condensationsproducte sind dargestellt worden. — Interessant ist das Verhalten der beiden Aldehyde gegen verdünnte wässerige Alkalien. In der wässerigen Lösung des Propargylaldehyds wird durch jeden zugefügten Tropfen Natronlauge ein starkes Aufbrausen von reinem Acetylengas bewirkt, und in der Flüssigkeit ist nach beendeter Zersetzung nur ameisensaures Salz enthalten. Entsprechend wird Phenylpropargylaldehyd durch Schütteln mit wässerigem Natron glatt in Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Spaltungen können mit dem bekannten Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz verglichen werden:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} Cl_3 \\ C \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ ONa \end{matrix} = \begin{matrix} Cl_3 \\ CH \\ \hline COH.ONa \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH \\ C \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ CH \\ \hline COH.ONa. \end{matrix}$$

(D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1021.) β

Ueber n-Oktylverbindungen.

Von Paul Lipinski.

Während Ahrens und v. Schweinitz das Oktylbenzol aus Brombenzol und Oktylchlorid bezw. -bromid darstellten, ist es bedeutend rationeller, dasselbe aus Brombenzol und Oktyljodid herzustellen, wegen der einfachen, sich quantitativ vollziehenden Darstellung des letzteren. Dasselbe wurde durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoffgas in n-Oktylalkohol, der sich in einer Kältemischung befand, gewonnen. Die Halogenisirung wurde durch Erhitzen auf 100° in Druckflaschen zu Ende geführt. Verf. stellte dar und beschreibt folgende Verbindungen: Oktylphenylmethylketon (aus Oktylbenzol und Acetylchlorid), Oktylphenylphenylketon, Oktylphenylazo-α-naphthol, p-Methyloktylbenzol, p-Oktyltoluolsulfosäure und deren Baryum-, Blei- und Kupfersalz, Mononitro-p-oktyltoluol, Dinitro-p-oktyltoluol, Oktyltolylmethylketon. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 938.) β

Ueber Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen.

Von L. Claisen.

Schon früher hatte Verf. beobachtet, dass Orthoameisensäureester sich mit Aceton unter gewissen Bedingungen zu gewöhnlichem Ameisensäureester und dem Acetal des Acetons, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, umsetzt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + (C_2H_5O)_2CH.OC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + O:CH.OC_2H_5.$$

Um dieses Verfahren zu einem billigeren zu machen, versucht Verf. den freien Orthoameisensäureester durch nascirenden zu ersetzen. Nach Pinner verbinden sich nun Blausäure, Alkohol und Salzsäure leicht und glatt zu saurem Formimidoäther, und dieser Aether zerfällt mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur in Orthoameisensäureester und Salmiak:

$$H.C\begin{matrix} NH.HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH = HC(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl.$$

Auf letzterer Reaction fussend, liess Verf. nun eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoäther mit dem Keton, dessen Acetal dargestellt werden sollte, einige Tage in der Kälte stehen und fand, dass Acetalbildung alsdann reichlich eingetreten war. Zur Darstellung der Ketonacetale empfiehlt es sich, folgende Bedingungen inne zu halten: Das Keton wird in überschüssigem Alkohol (ca. 5 Mol.) gelöst; unter guter Abkühlung trägt man den salzsauren Formimidoäther ($1^1/_4$ Mol.) allmälich ein und lässt die Mischung erst im Eisschrank, nachher bei gewöhnlicher Temperatur einige (4—8) Tage stehen. Hierauf mischt man reichlich Aether zu, saugt von dem Salmiak ab, versetzt das Filtrat mit Eiswasser unter gleichzeitiger Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak, trennt die Schichten, trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und fractionirt bezw. destillirt. Während diese Umsetzung verschiedentlich recht glatt verläuft, versagt sie in anderen Fällen wieder. Dagegen ist dieses Verfahren auch zur Gewinnung der Aldehydacetale brauchbar. So erhielt Verf. aus Benzaldehyd das Benzaldehyd-Diäthylacetal in einer Ausbeute von 142 Proc. vom Gewicht des Aldehydes, während Fischer und Giebe[1]) nach ihrem Verfahren nur 50 und 52 Proc. erzielten. Verf. geht dann auf die Acetale aus folgenden Körpern näher ein: Acetaldehyd, Oenanthol, Acrolein, Crotonaldehyd, Dibrompropionaldehyd (Acroleïndibromid), Furfurol, Benzaldehyd, Cuminol, Metanitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Zimmtaldehyd, Monobromzimmtaldehyd. Bezüglich der wechselnden Ausbeute an Acetalen bei den einzelnen Aldehyden äussert Verf. die Vermuthung, dass von zwei Aldehyden derjenige die grössere Menge Acetal giebt, welchem die stärkere Säure entspricht. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1010.) *β*

Ueber Jodiniumverbindungen, dargestellt durch Einwirkung der Jodidchloride auf metallorganische Quecksilberverbindungen.

Von C. Willgerodt.

A. Einwirkung der Jodidchloride auf Quecksilberdiphenyl und Phenylquecksilberchlorid. Aus den Forschungen des Verf. hat sich ergeben, 1. dass alle von ihm angewandten Jodidchloride das Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser in der Weise umsetzen, dass sich drei organische Hauptproducte bilden, nämlich: Jodiniumchloride, Doppelsalze der Jodiniumchloride und des Quecksilberchlorids und Phenylquecksilberchlorid. 2. Dass die Jodidchloride beim Erwärmen auf in Wasser suspendirtes Phenylquecksilberchlorid einwirken, und dass auch bei dieser Reaction Quecksilberchlorid-Doppelsalze mit den Jodiniumchloriden entstehen. Diese Processe vollziehen sich z. B. bei Anwendung von Phenyljodidchlorid nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5JCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2JCl + ClHgC_6H_5,$$
$$C_6H_5JCl_2 + C_6H_5HgCl = (C_6H_5)_2JCl + HgCl_2,$$
$$2\,(C_6H_5)_2JCl + HgCl_2 = [(C_6H_5)_2JCl]_1,\ HgCl_2.$$

Aus den Quecksilber-Doppelsalzen lassen sich die Jodiniumchloride in der Weise gewinnen, dass man in die kochend heissen Lösungen der ersteren Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch schliesslich schwarze Fällungen von Quecksilbersulfid erhalten werden. Soll das Quecksilbersulfid rein und das Jodiniumchlorid vollständig gewonnen werden, so behandle man nicht zu concentrirte heisse Lösungen der Doppelsalze mit Schwefelwasserstoff, weil sich sonst häufig mit dem Sulfid die Jodiniumchloride ausscheiden, und wasche die erhaltene Fällung so lange mit heissem Wasser aus, bis die wässerigen Abwässer mit Jodkaliumlösungen keine Fällung mehr erzeugen. Verf. bespricht näher folgende Körper: 1. Diphenyljodiniumverbindungen, 2. *o*-Tolylphenyljodiniumverbindungen, 3. *p*-Tolylphenyljodiniumverbindungen, 4. *β*-Naphthylphenyljodiniumverbindungen. B. Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberäthyl und Aethylquecksilberchlorid. Bei Einwirkung des Jodidchlorids auf Quecksilberäthyl bildet sich nie Phenyläthyljodiniumchlorid, sondern es entstehen stets folgende drei Körper: Aethylquecksilberchlorid, Chloräthyl und Jodbenzol nach der Gleichung: $C_6H_5JCl_2 + Hg(C_2H_5)_2 = ClHgC_2H_5 + ClC_2H_5 + JC_6H_5$. Beim Erhitzen des Phenyljodidchlorids mit Aethylquecksilberchlorid entstehen Chloräthyl, Quecksilberchlorid und Jodbenzol, aber keine Spur einer Jodiniumverbindung: $C_6H_5JCl_2 + ClHgC_2H_5 = ClC_2H_5 + HgCl_2 + JC_6H_5$.

Hiernach lassen sich also mit den Jodidchloriden und den metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers keine fettaromatische, wohl aber einfache und gemischte, rein aromatische Jodiniumverbindungen bilden. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 915.) *β*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 18, 111.

Notiz über eine neue Bildungsweise der organ. Säurecyanide.

Von L. Claisen.

Verschiedentlich hat Verf. darauf hingewiesen, dass es zweckmässig ist, bei der Acylirung von organischen Verbindungen vermittelst Acylchloriden Substanzen (Alkalicarbonate oder Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin) zuzufügen, welche die austretende Salzsäure binden. Verf. versuchte nun festzustellen, ob auch Blausäure unter solchen Bedingungen direct acylirt werden kann: $R.CO.Cl + H.CN = R.CO.CN + HCl$. Dies würde ein bequemeres und billigeres Verfahren zur Darstellung der Säurecyanide sein als das bisherige, bei welchem man Säurechloride auf die Schwermetallsalze der Blausäure (namentlich Silber- und Quecksilbercyanid) einwirken liess. Verf. fand nun, dass beim Zusammenmischen von Blausäure, Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Verdünnung reichlich und schon in der Kälte Benzoylcyanid gebildet wird:

$$C_6H_5.CO.Cl + H.CN + C_5H_5N = C_6H_5.CO.CN + C_5H_5N.HCl.$$

Daneben entstand noch in geringer Menge Dibenzoyldicyanid. Bei diesem Versuche wurde das Pyridin der ätherischen Lösung von Blausäure und Benzoylchlorid langsam zugefügt. Verfuhr man umgekehrt, vermischte man also die Blausäure zuerst mit dem Pyridin und gab das Säurechlorid zuletzt zu, so wurde fast nur das dimere Cyanid erzeugt. — Verf. will diese Methode auch bei anderen Säurecyaniden prüfen. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1023.) *β*

Ueber das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol.

Von A. Michael.

Die von v. Baeyer entdeckte Reaction von Aldehyden mit mehrwerthigen Phenolen wird, wie Verf. bereits früher fand, durch Spuren einer Mineralsäure veranlasst, und bei Anwendung von Acet- und Benzaldehyd condensiren sich unter dieser Bedingung gleiche Molecüle von Aldehyd und Phenol. Claisen behauptete, dass die Körper durch Condensation von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phenol entstehen; indess waren seine Gründe hierfür nicht stichhaltig. Russanow hat bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenol unter Anwendung von verhältnissmässig viel Schwefelsäure Dihydroxytriphenylmethan erhalten und stellte daraufhin die Reactionsgleichungen des Verf. in Abrede. Letzterer erbringt jetzt den Beweis, dass bei Gegenwart einer geringen Menge Säure kein Triphenylderivat entsteht. Die erste Phase der Aldehydphenolreaction ist höchst wahrscheinlich die Bildung eines secundären Carbinols durch Aldolisirung, und die Leichtigkeit der Einwirkung hängt von der Reactionsfähigkeit des angewendeten Phenols ab; bei den mehrwerthigen Phenolen genügt nur eine Spur der Mineralsäure. Der weitere Verlauf der Reaction hängt einerseits von der Natur des gebildeten secundären Carbinols und andererseits von der Anwesenheit eines Wasser entziehenden Agens und der Natur des noch vorhandenen Phenols ab. Bei Anwendung von Acet- und Benzaldehyd mit mehrwerthigen Phenolen sind die entstehenden Hydroxycarbinole so leicht unter Wasserabspaltung zersetzlich, dass sie sich sofort condensiren, wodurch die äquimoleculare Reaction bedingt wird. Aldolisirt man aber Benzaldehyd mit einem weniger reactionsfähigen Phenol als Phenol selbst, so richtet sich die Reaction nach der vorhandenen Menge der Mineralsäure. Bei Anwendung von wenig Säure erfolgt nur der Zerfall des Carbinols; bei mehr Säure geht eine Condensation mit einem zweiten Mol. Phenol unter Bildung von Dihydroxytriphenylmethan vor sich. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 334.) *w*

Ueber die Nitrirung von Benzoësäuremethylester.

Von H. Taverne.

Wird der Benzoësäuremethylester mit absoluter Salpetersäure unter Kühlen behandelt, so entsteht als Hauptproduct der bei 78,5° schmelzende Metanitrobenzoësäuremethylester. In kleinen Mengen bildet sich, wie durch vergleichende Prüfung mit dem durch Wechselwirkung von orthonitrobenzoësaurem Silber und Methyljodid erhaltenen Körper festgestellt wurde, der Methylester der Orthonitrobenzoësäure, eine ölartige Flüssigkeit, welche in Methyl-, sowie in Aethylalkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, in Petroläther dagegen unlöslich ist. Dieser Ester ist beinahe geruchlos, während der Dampf einen angenehmen Geruch besitzt. Nach diesen Untersuchungen verläuft die Nitrirung des Benzoësäuremethylesters in analoger Weise, wie bei der Benzoësäure selbst, d. h. die Methylgruppe scheint keinen Einfluss auf die Reaction auszuüben. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898*. 17, 96.) *st*

Ozon zur Erzeugung künstlicher Parfums.

Von Trillat.

Verf. untersuchte, ob das Ozon im Stande ist, das Isoeugenol, Isosafrol, Anethol und die Isomeren, Eugenol, Safrol, Estragol, zu den entsprechenden Aldehyden, also zu Vanillin, Heliotropin etc. zu oxydiren. Er kommt zu dem Resultate, dass thatsächlich Ozon die Phenolderivate mit dem Complex C_3H_5 in die Aldehyde überzuführen vermag, und dass diese Umwandlung leichter bei den Allylderivaten als bei den Propylenderivaten erfolgt. Der Quantitätsfactor scheint bei dieser Oxydation durch Ozon eine wesentliche Rolle zu spielen, da die Reaction besser beim Arbeiten in grösserem Maassstabe als bei Versuchen im Kleinen

erfolgt. Wie die Umwandlung von 25 kg Isoeugenol in Vanillin zeigt, ist das Verfahren technisch verwerthbar. Ueberhaupt kann die Oxydation mittelst Ozons hinsichtlich Einfachheit und Billigkeit die sonstigen Verfahren der Oxydation von Phenolderivaten mit dem Complex C_2H_5 ersetzen. (Monit. scient. *1898.* 4. Sér. **12**, 351.) *w*

Ueber Pimpinellin.

Von G. Heut.

Ueber Pimpinellin, den Bitterstoff aus der Wurzel von Pimpinella Saxifraga, findet sich in der chemischen Literatur nur eine kurze Notiz von Buchheim[2]). Verf. hat es von Neuem dargestellt und aus stark verdünnter alkoholischer Lösung in langen, völlig farblosen, asbestglänzenden Nadeln erhalten. Das Pimpinellin ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Weingeist leicht löslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit lauchgrüner Farbe, schmilzt bei 106° und hat einen scharfen, brennenden Geschmack. Die Untersuchung des Verf. führte zu der Formel $C_{14}H_{12}O_5$, jedoch bedarf dieselbe noch weiterer Bestätigung. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 163.) *s*

Ueber die Corydalisalkaloide.

Von E. Schmidt.

Wie Verf. vor einiger Zeit zeigte, hat das durch Einwirkung von Jod auf Corydalin entstehende Dehydrocorydalin grosse Aehnlichkeit mit dem Berberin, z. B. auch hinsichtlich der intensiven Gelbfärbung der Salze der beiden Basen. Durch nascirenden Wasserstoff werden die gelben Salze des Dehydrocorydalins, ebenso wie die des Berberins, durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff entfärbt. Die hierdurch gebildete farblose Base hat die gleiche Zusammensetzung $C_{22}H_{27}NO_4$ und den gleichen Schmelzpunkt wie das Corydalin, giebt jedoch ein anderes Goldsalz. Es hat sich ergeben, dass die Base optisch inactives Corydalin ist, während das naturelle Corydalin stark rechts polarisirt. — In einer zweiten Abhandlung über das Corydalin berichtet W. H. Martindale über eine Anzahl Salze des Corydalins und des inactiven Corydalins und über Abkömmlinge des letzteren. Im Allgemeinen ist die Krystallisationsfähigkeit der optisch inactiven Salze grösser als die der optisch activen. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 212, 214.) *s*

Ueber die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe. Von Ferd. Tiemann. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 808.)

Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon. Von Ferd. Tiemann. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 867.)

Ueber die Constitution der Isogeraniumsäure (cyklischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril. Von Ferd. Tiemann und R. Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 881.)

Ueber die Amide zweier substituirter o-Aldehydosäuren. Von A. Bistrzycki und E. Fynn. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 922.)

Ueber partielle Racemie. Von A. Ladenburg und W. Herz. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 937.)

Zur Kenntniss der Glutinpeptonsalze. Von C. Paal. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 956.)

Ueber Aposafranine und Azoniumverbindungen aus Tolusafraninen. Von F. Kehrmann und Alex. Wetter. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 966.)

Ueber die Einwirkung von Phenyl- und Tolylhydroxylamin auf aromatische Thionylamine. Von A. Michaelis und K. Petou. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 984.)

Ueber die Reduction aromatischer Ketone durch Natrium und Alkohol. Von A. Klages und Paul Allendorff. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[3]) kurz mitgetheilt. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 998.)

Ueber einige N-Phosphine und N-Phosphoniumverbindungen. Von A. Michaelis. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1037.)

Ueber die Reduction von Aethyl-o-nitrophenylcarbonat und über o-Oxyphenylurethan. Von J. H. Ransom. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1055.)

Ueber das Ranzigwerden von Cacaobutter. Von G. N. Organow. (Farmaz. Journ. *1898.* **20**, 155.)

Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf *p*-Amidophenol und dessen Aether. Von A. Piutti und R. Piccoli. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 161.)

Beiträge zur Kenntniss isomerer Methenyl-phenyl-tolyl-amidine. Von O. Zwingenberger u. R. Walther. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **57**, 209.)

Ueber Ketochloride und *o*-Diketone des Azimidobenzols. Von Th. Zincke. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **57**, 319.)

Zur Chemie des Chlorophylls. Von L. Marchlewski. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **57**, 330.)

4. Analytische Chemie.

Kopfer's Methode zum Bestimmen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Von James J. Dobbie und Alexander Lauder.

Neben der gewöhnlichen Verbrennungsmethode mittelst Kupferoxyd ist die Platinmethode von Kopfer[4]) am bekanntesten; sie ist auch in verschiedene Lehrbücher übergegangen und soll für Wasserstoff sehr genaue Zahlen ergeben und für alle Klassen von organischen Körpern anwendbar sein. Die Verf. haben nun eine grosse Zahl von Verbrennungen nach dieser Methode ausgeführt und kommen zu dem Schlusse, dass dieselbe als allgemeine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht brauchbar ist. Bei Substanzen, die nicht flüchtig sind und leicht verbrennen, kann sie leidlich genaue Resultate geben; bei flüchtigen Substanzen ist sie nach Ansicht der Verf. überhaupt nicht anwendbar, da hier die Schwierigkeit, den Gang der Verbrennung so zu reguliren, dass kein Material unzersetzt sich in den Absorptionsapparat verflüchtigt, unüberwindbar ist. Mit leicht verbrennlichen Körpern, wie Rohrzucker und Harnstoff, mag die Kopfer'sche Methode wohl genaue Resultate geben, aber sonst ist sie für den organischen Chemiker von keinem praktischen Werthe. (Chem. News *1898.* 77, 215.) *γ*

Reaction zum Nachweise von Ammoniak in Gasen.

Von Denigès.

Verf. empfiehlt, als durchaus charakteristisch für Ammoniak, einen mit Natriumhypobromitlösung befeuchteten Glasstab in das zu untersuchende Gas zu tauchen. Enthält dasselbe Ammoniak, so treten an dem feuchten Theile des Glasstabes zahlreiche Gasbläschen von Stickstoff auf, die den Stab wie mit einer weisslichen Hülle überziehen. Die primären Amine der Fettreihe geben mit dem Hypobromit einen gelblichen Niederschlag, während die anderen Amine der Fettreihe nicht sichtbar einwirken. Zwei weitere Reactionen zur Erkennung des Ammoniaks, welche allerdings auch für Amine der Fettreihe gelten, sind folgende: Man bringt einen Tropfen Formol (Formaldehydlösung) in das Gas und trägt ihn darauf ein in mit einem Tropfen Essigsäure angesäuertes Bromwasser; es entsteht, wenn Ammoniak zugegen war, eine Trübung oder Fällung in Folge Bildung eines Bromderivates des Hexamethylentetramins. Die zweite Reaction beruht auf dem Auftreten der Carminfärbung, welche ein Tropfen einer wässerigen Hämatoxylinlösung oder eines Campêcheholzauszuges mit Ammoniak giebt. (Répert. Pharm. *1898.* 3. Sér. **10**, 202.) *w*

Vergleichende Genauigkeit der titrimetrischen und gasometrischen Methoden zum Bestimmen von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart verschiedener conservirender Mittel.

Von Carl E. Smith.

Die vorliegende Arbeit giebt einen Bericht der Commission zur Revision der U. S. Pharmakopöe wieder; die hauptsächlichsten Resultate lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen: Die titrimetrische Permanganatmethode ist genau und zuverlässig zur Bewerthung von Lösungen, welche nur Mineralsäuren und deren Alkalisalze als Verunreinigungen enthalten. Bei Lösungen, welche Glycerin oder Borglycerin enthalten in Mengen unter 5 Proc., erhöhen sich die Resultate nur wenig; in Gegenwart grösserer Mengen ist die Methode nicht anwendbar. Aetherische Lösungen geben etwas zu hohe Resultate. Salicylsäure wirkt sehr störend, selbst in geringer Menge. Die Anwendung dieser Methode sollte stets vermieden werden, wenn die Anwesenheit organischer Stoffe vermuthet wird. Gasometrisch angewandt, ist die Permanganatmethode in allen Fällen unzuverlässig. Die Hypochloritmethode giebt brauchbare Resultate bei Abwesenheit von Conservirungsmitteln; bei deren Anwesenheit können sie leicht zu niedrig ausfallen, und mit ätherischen Lösungen sind sie zu hoch. Die Thiosulfatmethode ist einfach, schnell und genau, und ihre Genauigkeit wird nicht vermindert durch Anwesenheit der gebräuchlichen Conservirungsmittel, noch durch grosse Mengen Glycerin. Sie ist, so weit bisher bekannt, in allen Fällen anwendbar. Im Allgemeinen kann von den gasometrischen Bestimmungen gesagt werden, dass sie mehr Zeit, Aufmerksamkeit und Apparate erfordern als Titrirmethoden, und dass die mit ihnen erhaltenen Resultate sich den letzteren an Genauigkeit nicht nähern können, wenn nicht geeignete Correcturen, welche langwierige Berechnungen erfordern, vorgenommen werden, mindestens hinsichtlich Schwankungen in der Temperatur und dem atmosphärischen Druck. (Amer. Journ. Pharm. *1898.* 70, 225.) *γ*

Bestimmung von Kalium ohne vorheriges Entfernen von Eisen, Calcium etc

Von C. C. Moore.

Die zu prüfende Substanz wird in Lösung gebracht durch die gewöhnliche Säuredigestion und der Ueberschuss der Säure durch Verdampfen entfernt, der Rückstand und das Unlösliche werden durch Filtration abgeschieden. Das Filtrat ist jetzt zur Kalibestimmung fertig. Man fügt von der gewöhnlichen Platinchloridlösung nur soviel hinzu, als zur Bindung mit dem Kali nothwendig ist. Das Gemisch wird auf dem Dampfbade fast bis zur Trockne eingedampft, so dass es, wie gewöhnlich, beim Erkalten fest wird. Nun werden 15—25 ccm angesäuerten Alkohols (erhalten, indem man trocknes Salzsäuregas in kalten 90-proc. Alkohol einleitet) zugesetzt und 2—3 Minuten unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Eisen-, Aluminium- etc. und das überschüssige Platinchlorid gehen rasch in Lösung, es bleibt krystallisirtes Kaliumplatinchlorid und ein Theil der neutralen Sulfate, Chlornatrium etc. zurück. Dieser Rückstand wird nach mehrmaligem Decantiren auf ein Filter (Papier oder Gooch) gebracht und auf diesem so lange mit dem angesäuerten Alkohol gewaschen, bis jeder Ueberschuss

[2]) Arch. Pathol. *1872*, 37.
[3]) Chem.-Ztg. *1898.* **22**, 187.
[4]) Ztschr. anal. Chem. *1878.* **17**, 1.

an Platinchlorid ausgewaschen ist. Jetzt wäscht man mit Lindo's Ammoniumchloridlösung (200 g Ammoniumchlorid auf 1 l Wasser), bis die Sulfate, Natriumchlorid etc. ausgewaschen sind. Dann wäscht man das Ammoniumchlorid mit 85-proc. Alkohol aus, worauf ein reines Kaliumchlorplatinatsalz bleibt, welches wie gewöhnlich getrocknet und gewogen wird. — Zur Darstellung des angesäuerten Alkohols muss das Einleiten bezw. die Absorption so lange fortgesetz werden, bis 1 ccm des Alkohols ungefähr 2,8 ccm $\frac{n}{1}$-Kaliumhydroxydlösung (Phenolphthaleïn etc. als Indicator) neutralisirt. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 340.) *γ*

Ueber den mikrochemischen Nachweis von Perchlorat im Chilisalpeter.

Von M. van Breukeleveen.

Die mikrochemische Reaction auf Perchlorat, welche nach Behrens darauf beruht, dass aus einer Lösung von überchlorsauren Salzen auf Zusatz von Rubidiumchlorid das schwerlösliche Rubidiumperchlorat in rhombischen Krystallen abgeschieden wird, führt bei Chilisalpeter nur dann zum Ziele, wenn derselbe noch wenigstens 0,6 Proc. Perchlorat (als Kaliumsalz berechnet) enthält. Zum Nachweise von kleineren Mengen, etwa 0,2—0,6 Proc., löst man 10 g des Salpeters in 10 ccm heissem Wasser, fügt 50 ccm 95-proc. Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und lässt die Flüssigkeit 1—2 Stunden abkühlen. Die klare alkoholische Lösung wird hierauf abgegossen, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. In dieser Lösung sucht man das Perchlorat als Rubidiumsalz abzuscheiden, welches nach Behrens mit Kaliumpermanganatlösung gefärbt wird. Von letzterem Reagens soll nur so viel angewendet werden, dass der auf dem Objectträger befindliche Tropfen von Salpeterlösung, über ein weisses Papier gehalten, höchstens schwach rosa gefärbt ist. Durch einen Ueberschuss an Kaliumpermanganat könnten die mit Rubidiumperchlorat zu verwechselnden dunkleren Kryställchen von Rubidiumpermanganat entstehen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898*. 17, 94.) *st*

Beiträge zur technischen Fettanalyse.

Von A. Schukow und P. Schestakow.

Die Verf. weisen auf die Ursachen der Differenzen, welche bei Ausführung der Untersuchungen nach verschiedenen Methoden hervortreten[6]), hin. Als genaueste Methode der directen Wasserbestimmung erscheint noch das Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte. Die Ausführung der Methode von Sonnenschein wird bei Fetten, welche Seifen gelöst enthalten, durch starkes Schäumen erschwert; das Verfahren von Tate giebt keine genauen Resultate, weil das Fett oft noch an Gewicht verliert, ohne merkbare Blasen auszuscheiden, andererseits hindert der beim Erwärmen gebildete starke Schaum das Constatiren frischer Blasenentwickelung. Die festen Beimengungen (organische und anorganische) lassen sich durch Behandeln mit Lösungsmitteln nur in solchen Fettarten ermitteln, wo diese Beimengungen keine chemische Verbindung mit dem Fette bilden. Für Knochenfett lässt sich dieses Verfahren nicht anwenden, weil darin stets Kalkseifen enthalten sind; das Verhalten der Kalkseifen gegenüber den Fettlösungsmitteln ist aber sehr verschieden und hängt vom Charakter des Lösungsmittels, seiner Menge, der Temperatur, Einwirkungszeit, vom Gehalte an Wasser und freien Fettsäuren ab. Der niedrig siedende Petroläther vermag von den Kalkseifen weniger aufzulösen als Aethyläther. In einer kleinen Menge des Lösungsmittels sind die Kalkseifen leichter löslich und fallen beim Zugiessen weiterer Mengen aus; wenn man die ätherische Fettlösung abfiltrirt, bildet sich nach einiger Zeit im Filtrat ein neuer Niederschlag. In Fetten, welche keine freien Fettsäuren enthalten, bleibt von Anfang an eine bestimmte Menge der Beimengungen ungelöst, in freie Fettsäuren enthaltenden Fetten dagegen vergrössert sich mit der Zeit die Menge der in Aether unlöslichen Bestandtheile: ein Fett zeigte eine Stunde nach der Behandlung einen Gehalt von 3,7 Proc., nach zweitägigem Stehen aber einen solchen von 5,4 Proc. fremden Beimengungen. Ein und dasselbe Fett liess bei Behandlung mit siedendem Schwefelkohlenstoff 1,1 Proc., mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte aber 6,5 Proc. Unlösliches zurück. Wenn das Fett vor der Behandlung mit Lösungsmitteln zwecks Wasserabscheidung getrocknet wird, scheinen sich dabei eventuell vorhandene saure Seifen zu zersetzen; man erhält alsdann mehr Seifen in der Lösung und einen geringeren Niederschlag. Ausser der grossen Verschiedenheit der Ergebnisse bleibt bei Behandlung von Kalkseife enthaltenden Fetten mit Lösungsmitteln diese Seife als Beimengung zurück; sie besteht aber zu $^{14}/_{15}$ aus Fettsäuren, und diese Menge sollte bei Verwendung des Fettes zur Stearingewinnung nicht als werthloser Bestandtheil bezeichnet werden. Auch die Bestimmung des Aschengehaltes giebt keinen festen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der fremden Beimengungen; denn einerseits werden die organischen Fremdstoffe dabei verbrannt, andererseits enthält die Asche das Calcium der Kalkseife in Form von CaO oder $CaCO_3$. Da in Knochenfetten der Kalk hauptsächlich als Kalkseife enthalten ist und nur selten und in geringer Menge Calciumphosphat darin vorkommt, lässt sich durch Ermittelung des Kalkgehaltes der Asche und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Moleculargewicht der Fettsäuren ca. 260 beträgt, der Gehalt des Fettes an Kalkseife berechnen, und die auf diese Weise erhaltenen Werthe kommen der Wirklichkeit viel näher, als die durch Behandlung mit Lösungsmitteln gewonnenen. Die Verf. empfehlen, nur für aschefreie Fette den Gehalt an Fremdstoffen durch Lösen in Petroleumäther zu bestimmen. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. *1898*. 32, Heft 3, 100.) *iz*

[6]) Vergl. Chem.-Ztg. *1897*. 21, 349.

Neue Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Reinfett und Fremdstoffen in Handelsfetten.

Von A. Schukow und P. Schestakow.

Zur directen Bestimmung des Reinfettgehaltes in Handelsfetten erwärmen die Verf. ca. 8 g Fett in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit Ausguss unter Zusatz von einigen Tropfen conc. Salzsäure auf dem Wasserbade eine Stunde lang und mischen es von Zeit zu Zeit durch. Alsdann werden dem Gemenge einige Tropfen Wasser und ca. 40 ccm bis 80° siedenden Petroleumäthers zugesetzt, das Ganze bis zur vollkommenen Auflösung des Fettes durchgeschüttelt und einige Minuten stehen gelassen, wobei sich am Boden einige Tropfen der sauren Flüssigkeit ansammeln. Die ätherische Fettlösung wird vorsichtig durch ein gewogenes Filter in ein mit einem kleinen Glasröhrchen abtarirtes Kölbchen abgegossen. Statt des abgegossenen Aethers wird der Kolben 2—3 Mal mit frischem gefüllt und jedes Mal der Aether durch dasselbe Filter abdecantirt, endlich das Filter sorgfältig bis zur Entfernung des Fettes ausgewaschen. Der grösste Theil des Aethers wird auf dem Wasserbade abgedunstet; der Rest im Luftbade bei 100—110° im Kohlensäurestrome getrocknet. Nach ca. 2 Stunden wird der Gaszufluss eingehalten, das Kölbchen noch einige Zeit zwecks Vertreibung der Kohlensäure erwärmt, dann abgekühlt und gewogen. Um die Gewichtsconstanz festzustellen, kann man nach weiterem $^1/_2$-stündigen Trocknen eine Nachwaage vornehmen, gewöhnlich reichen aber 2 Stunden zur Reindarstellung des Fettes vollkommen aus. Die Methode soll sehr genaue Resultate liefern und die Differenz bei wiederholten Bestimmungen 0,2 Proc. nicht übersteigen. Wenn man die im Kolben zurückgebliebene saure Flüssigkeit das abgewogene Filter passiren lässt und Alles mit Wasser auswäscht, erhält man auf dem Filter die in Aether und Säure unlöslichen festen organischen Beimengungen, im Filtrate die mineralischen Verunreinigungen, welche sich jedoch bequemer aus der Analyse der Asche ermitteln lassen. Nach Abzug des Gehaltes an Fett und festen Fremdstoffen ergiebt sich der Wassergehalt als Differenz; wenn das Fett nicht seifenhaltig war, stimmt der auf directem Wege ermittelte Wassergehalt mit dem aus der Differenz berechneten. Bei seifenhaltigen Fetten erhält man aus der Differenz für den Wassergehalt etwas höhere Werthe als durch directe Bestimmung; wahrscheinlich vermögen die Seifen auch beim längeren Erwärmen etwas Wasser zurückzuhalten. In sehr seltenen Fällen sind die Fette leimhaltig. Der Leim geht bei dem beschriebenen Verfahren in den sauren Auszug über; man muss also, wenn das Wasser aus der Differenz bestimmt werden soll, in einer besonderen Fettprobe durch Auswaschen mit heissem Wasser und Verdampfen des Extractes den Leimgehalt feststellen. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. *1898*. 32, Heft 3, 107.)

Auf die Nothwendigkeit, bei Untersuchung von Fetten event. vorhandene Kalkseifen zu zersetzen, hat auch Bailey hingewiesen[6]). *iz*

Zur Morphinbestimmung im Opium.

Von H. Thoms.

Verf. hat die kürzlich von Montemartini und Trasciatti[7]) empfohlene Natriumchlorid-Methode in seinem Laboratorium prüfen lassen. Dieselbe erwies sich jedoch als bedeutend zeitraubender und zudem als nicht so zuverlässig, wie die Methode des deutschen Arzneibuches. (Ber. pharm. Ges. *1898*. 8, 124.) *s*

Colorimetrische Bestimmung der Acetessigsäure. Von F. Martz. (L'Union pharmaceut. *1898*. 39, 193.)

Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure, die sich auf der Unlöslichkeit des harnsauren Ammoniums gründen. Von J. Triollet und J. Eury. (L'Union pharmaceut. *1898*. 39, 194.)

Apparat zum Bestimmen der Zusammensetzung von Ammoniak, Schwefeldioxyd, Wasser etc. Von G. George. (Chem. News *1898*. 77, 203.)

Bestimmung von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Explosion in der technischen Gasanalyse. Von W. A. Noyes und J. W. Shepherd. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 343.)

Formeln zur leichten Bestimmung der bei einer Gährung erzeugten flüchtigen Säuren nach der Methode von Duclaux. Von F. Bordas und de Raczkowski. (Journ. Pharm. Chim. *1898*. 6. Sér., 7, 479.)

Ueber die volumetrische Bestimmung von Methylsalicylat. Von Edw. Kremers und M. M. James. (Pharm. Rev. *1898*. 16, 130.)

Eine quantitative Bestimmung von Gerbstoff. Von M. Bjalobresheski. (Farmaz. Journ. *1898*. 20, 141.)

Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harne. Von Adolf Jolles. (Wiener med. Wochenschr. *1898*. 48, 783.)

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 268.
[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 299.

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln.

Von E. Rimini.

Werden etwa 15 ccm einer sehr verdünnten (von 1 : 1000 bis zu 1 : 50 000) wässerigen Formaldehydlösung mit 1 ccm 1-proc. Phenylhydrazinchlorhydratlösung und 3—4 Tropfen frischer 5-proc. Natriumnitroprussidlösung versetzt, und endlich die Mischung mit conc. Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht, so erscheint eine starke, wenig beständige, blaue Färbung, welche später in tiefes Roth, besonders beim Erwärmen, übergeht. Die Aldehyde der Essig-, Isobutter-, Valerian-, Benzoë-, Zimmt-, Salicylsäure, Paraldehyd, Chloral, Traubenzucker, Furfurol, Aceton, Aceto- und Benzophenon, Camphor, Methylalkohol und Ameisensäure geben bei gleicher Behandlung niemals eine gleiche Reaction. Dieselbe kann daher nicht nur als empfindlich, sondern auch als charakteristisch gelten. Die Reaction kann benutzt werden zur Erkennung des schädlichen Formalins in Nahrungsmitteln. Bei einem gleichen Versuche mit 15—20 ccm, mit einer geringen Menge Formaldehyd (1:30000) versetzten Milch ist eine gleiche Erscheinung sichtbar; die Milch wird in der That blau bis aschfarbig, nach 15—20 Min. verschwindet die Farbe, und nach längerem Stehen geht sie in Roth über. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. *1898*. 1, 97.) *ξ*

Die chemische Zusammensetzung des Champagners.

Von L. Grünhut.

In seiner Arbeit theilt Verf. eine Reihe von Champagneranalysen, welche theils veröffentlicht sind, zum Theil erst in letzter Zeit im Fresenius'schen Laboratorium ausgeführt wurden, mit. Nach diesen Analysen zeigen die sogen. „Vins bruts", welche zur Zeit in den Handel gelangen, folgende Zusammensetzung:

Zahl der Analysen		Spec. Gew.	Alkohol	Extract	Asche	Säure	Polarisat.	Glycerin
14	Max.	0,9935	11,19	2,51	0,161	0,938	−0,42° W.	0,78
	Min.	0,9908	8,70	1,72	0,119	0,481	± 0° W.	0,53

	Zucker (als Invertzucker berechnet)	Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	Zuckerfreies Extract	Zuckerfreies Extract minus (nichtflücht. Säuren + Asche + Glycerin)	Alkohol: Glycerin = 100:
Max.	0,714	0.059	2,34	0,72	8,16
Min.	0,046	0,031	1,60	0,33	5,23

Nach diesen Untersuchungsresultaten des herben Champagners, ebenso wie aus den Zahlen der früher veröffentlichten Analysen von süssem Champagner ergiebt sich, dass der Gehalt an Mineralstoffen sehr niedrig ist, denn unter 38 Proben Champagner zeigten 13 einen Aschengehalt unter 0,14 in 100 ccm, bei 6 Proben betrug der Aschengehalt 0,14 und bei 9 Mustern 0,15 g in 100 ccm. Verf. schliesst hieraus, dass ein grosser Theil Champagner aus übermässig gestreckten Weinen hergestellt ist. Diese Annahme scheint um so gerechtfertigter, als es sich bei der Herstellung von Champagner nicht um einen Wein, sondern Weine der verschiedensten Jahrgänge handelt, denn nur auf diese Weise ist ein stets gleichmässiges Cuvée zu erhalten. Aus den Extracten der untersuchten Champagner ist eine Streckung auf den ersten Blick weniger ersichtlich, da nur einige nahe an die untere Grenze von 1,5 kommen. Erklärlich ist dies durch die stattgefundene Gallisirung, wobei durch Vergährung des zugesetzten Zuckers das Extract durch das gebildete Glycerin erhöht wird. Einen besseren Anhaltspunkt als der Extractgehalt bildet die Differenz zwischen zuckerfreiem Extract und der Summe von freien Säuren, Glycerin und Asche, welcher Rest vom Verf. als „totaler Extractrest" bezeichnet wird. Dieser beträgt bei normalen Weinen (kleinere Handelsweine) mindestens 0,35 g in 100 ccm, steigt jedoch bei Qualitäts-Weinen bis 1,0 g. Unter den untersuchten herben Champagnerproben nähern sich einige bezüglich des totalen Extractrestes der untersten Grenze, höhere Werthe, wie 0,8 z. B., wurden dagegen in keinem Falle erhalten. Dass übrigens ein Champagner durch Zusatz von Zuckerlösung unbeschränkt verlängert werden darf, geht aus dem deutschen Weingesetz unzweifelhaft hervor, denn die §§ 3 und 4 (Beschränkung der Gallisirung) finden auf Champagner keine Verwendung. Aus dieser Licenz geht jedoch noch lange nicht hervor, dass zur Bereitung von Champagner nur geringe Weine hergestellt werden, im Gegentheil wird zum grossen Theil nur ganz sorgfältig ausgewähltes Traubenmaterial herangezogen. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 231.) *st*

Traubensaft.

Es wird die Herstellungsweise der ersten russischen Fabrik für sterilisirten Traubensaft von der Firma Einem in Ssimferopol beschrieben, die im Allgemeinen nach ausländischem Muster arbeitet. (Plodovodstwo durch Farmaz. Journ. *1898*. 20, 160.) *a*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Prüfung von Chininsulfat.

Von A. J. Cownley.

Nach Vorschrift der neuen britischen Pharmakopöe werden behufs Prüfung des Chininsulfats auf Cinchonidin und Cinchonin 4 g des Sulfats in 120 ccm siedendem Wasser gelöst, worauf man unter häufigem Rühren langsam auf 50° C. erkalten lässt, von dem auskrystallisirten reinen Chininsulfat filtrirt, das Filtrat auf 10 ccm oder weniger einengt, nach dem Erkalten mit 10 ccm Aether und halb so viel Ammoniak schüttelt und mindestens 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen lässt. Sodann werden die das Cinchonidin und Cinchonin in Verbindung mit Chinin enthaltenden Krystalle auf tarirtem Filter gesammelt, mit wenig Aether gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Das Gewicht soll 0,12 g nicht überschreiten, was 3 Proc. an Krystallen von unreinem Cinchonidin entsprechen soll. Verf. fand bei Untersuchung zweier Muster Chininsulfat 0,099 g, entsprechend 2,48 Proc., und 0,222 g, entsprechend 5,55 Proc. Dieselben Proben lieferten bei einer möglichst genauen Prüfung, welche auf wiederholter Fractionirung durch Krystallisation aus Wasser beruhte, 0,21 g, entsprechend 5,25, und 0,428, entsprechend 10,7 Proc. unreine Cinchonidinkrystalle. Das neue Prüfungsverfahren der Pharmakopöe hat also einen Fehlbetrag von 52,8 bezw. 48,2 Proc. ergeben, ist somit als ein genaues nicht zu bezeichnen. (Pharm. Journ. *1898*. 6, 412.) *w*

Ueber Chinaweine.

Von P. Carles.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass die nicht officinellen, industriell hergestellten und anderen Verkaufsstellen als den Apotheken entnommenen Chinaweine sehr häufig minderwerthig sind und selbst oft keine Spur Chinin enthalten. Der bittere Geschmack wird durch Enzian, Quassia, Tausendgüldenkraut etc. erzeugt und schon der Mangel an Gerbstoff im Weine lässt erkennen, dass zu seiner Bereitung keine Chinarinde verwendet wurde. Die Abwesenheit des Gerbstoffes erkennt man leicht mittelst Gelatine- oder Eiweisslösung, und das Fehlen von Alkaloid wird erwiesen durch Prüfung mittelst Tanret's Reagens (Kaliumquecksilberjodid in saurer Lösung) oder Esbach's Reagens (Pikrinsäure in saurer Lösung). Eine Prüfung auf Alkaloide mit Galläpfeltannin kann zu Irrthümern führen, da im Enzian eine nicht alkaloidische Substanz enthalten ist, die durch die Tannine reichlich gefällt wird. (Répert. Pharm. *1898*. 3. Sér. 10, 193.) *w*

Beiträge zur Kenntniss der Cubeben.

Von C. Hartwich.

Die officinellen Früchte von Piper Cubeba werden in Folge eines Gehaltes an Cubebin durch Schwefelsäure roth gefärbt. Es giebt Cubebenfrüchte, die makroskopisch und mikroskopisch sich von den officinellen nicht unterscheiden, aber kein Cubebin enthalten, also obige Reaction nicht zeigen, die deshalb in das D. Arzneibuch aufzunehmen ist. — Verf. bespricht ferner eine grosse Anzahl anderer Piperaceenfrüchte, sowie Früchte sonstiger Herkunft, die zur Verfälschung der Cubeben dienen. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 172.) *s*

Die Fabrikation von Pfefferminzöl im Kasan'schen Gouvernement (Russland).

Die Fabrikation von Pfefferminzöl ist im Kasan'schen Gouvernement etwa 60 Jahre alt. In 4 Dörfern existiren 16 „Fabriken". Die Fabrikation ist dort ein Zweig der Hausindustrie. Die Bauern sammeln jährlich ca. 6000 Pud Pfefferminzkraut (trocken) ein, welche ca. 36 Pud Oel im Werthe von 4500 Rub. geben. Meist wird die englische Pfefferminze angebaut, obgleich die deutsche reicher an Oel ist. Das trockene Kraut wird von den Fabrikanten mit 60—70 Kop. bezahlt. Die Fabrikationsmethode und die Apparate sind höchst primitiv. Die Anlage einer „Fabrik" kostet etwa 100 Rub. Aus 1 Pud Kraut wird bei guter Qualität und Arbeit ca. 1/4 Pfd. Oel gewonnen. Der Consum des Oeles geschieht fast ausschliesslich im Orte, vorzüglich in den Seifenfabriken. Bis 1890 hatte 1 Pfd. Oel den Preis von 7—8 Rub.; jetzt ist er in Folge Erweiterung der Production auf 3—4 Rub. heruntergegangen. Das abgetriebene Kraut wird in getrocknetem Zustande als Viehfutter verwerthet. (Farmaz. Journ. *1898*. 20, 202.)

Die landwirthschaftlichen Gesellschaften und die einschlagende Literatur in Russland machen in letzter Zeit, wo der Ertrag des Kornbaues gesunken ist, vielfach mit Energie auf die Cultur von Medicinalpflanzen und die Erbeutung von Producten aus denselben aufmerksam. In vielen Orten sind die klimatischen und Bodenverhältnisse sehr geeignet, und wenn bisher noch wenig in dieser Hinsicht geschehen ist, so liegt es vielfach an dem mangelnden Verständnisse und an Energielosigkeit der Bevölkerung. *a*

Die russischen Theeplantagen im Batum'schen Kreise.

Als geistiger Urheber der Acclimatisation des chinesischen Thees im Batum'schen Kreise wird Fürst M. S. Woronzow genannt, bereits in den 30er Jahren. Eine feste, praktische Grundlage hat ihr jedoch der Tscharkymsche Gutsbesitzer A. A. Ssolowzow gegeben, indem er die örtlichen Verhältnisse in Bezug auf die Theecultur studirte und den Beweis lieferte, dass der Thee sein schätzenswerthes Aroma und seinen Geschmack auf dem dortigen Boden nicht verliert. Ihm folgte der bekannte Händler K. S. Popow und das Apanagendepartement. Unter welchen Verhältnissen Ssolowzow arbeitete, geht daraus hervor, dass er die Ernte von 1899 seiner augenblicklichen ca. 400000 Sträucher bereits zum Preise von 20 Rbl. pro Pud verkauft hat, pro Dessjätine werden 12 Pud Thee erwartet. Der Händler Popow begann i. J. 1892 im Batum'schen Kreise Ländereien aufzukaufen und besitzt bereits 300 Dessjätinen, und die Ankäufe werden fortgesetzt. Im Frühling 1894 wurden durch Chinesen Culturen angelegt, doch gediehen von 44000 Sträuchern nur 1524. Im Jahre 1897 sind 9 Mill. Samen ausgesät worden und in befriedigender Weise aufgegangen. Der Samen braucht ein Jahr zu

seiner Entwickelung, wird gewöhnlich im October reif und geht, sofort gesäet, zu 80—90 Proc. auf. Die Cultur des Theestrauches wird mit Energie und Verständniss betrieben, und es werden dabei keine Kosten gescheut, die bereits 750000 Rbl. betragen sollen. Die Anpflanzungen werden stets vergrössert und sollen 1901 eine Fläche von 700 Dessjätinen einnehmen. Die Ernte von 1897 betrug 20 Pud. Die ganze Theebereitung wird von Chinesen besorgt, und der erhaltene Thee hat denselben Werth, wie der chinesische von 2 Rbl. 60 Kop. pro 1 Pfd. Da ein grosser Theil des aus China und Indien verschriebenen Samens auf dem langen Seewege verdirbt, so kaufte das Apanagendepartement 1894 von Ssolowzow 170000 Sträucher für 45000 Rbl. Mit der Ernte soll erst im Jahre 1900 begonnen werden, in welchem man auf 155 Pud Thee rechnet. Die Apanagenverwaltung ist bestrebt, das Tscharkym'sche Gebiet zu einem grossen Theeculturcentrum zu entwickeln, indem es an die Bauern Samen und Theepflanzen vertheilt und ihnen die Theeblätter zu für sie sehr vortheihaften Preisen abnimmt etc. Die Güter des Departements können in nicht unabsehbarer Zeit 50000 Pud Thee liefern, wenn man als mittleren Ertrag 25 Pud pro Dessjätine rechnet. Ausser Genannten haben noch andere Privatleute Theeplantagen angelegt. Die zu erwartende Theeernte auf russischem Boden ist in Pud:

Jahr.	Popow.	Erben Ssolowzow.	Apanagendepartement.	Im Ganzen.
1897	20	5	—	25
1898	140	10	—	150
1899	350	250	—	600
1900	525	950	155	1630
1901	1800	1400	615	3815
1902	2400	1700	1470	5570

Sollten diese Erwartungen auch nicht voll eintreffen, so ist die Aussicht jedenfalls vorhanden, dass die russische Theecultur in allernächster Zeit grosse Fortschritte machen kann. (Westnik Finanzow durch Rigasche Ind.-Ztg. *1898.* **24**, 47.) *a*

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von J. Heckauf. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1898.* **36**, 300.)

Larrea mexicana. Von Clement B. Lowe. (Amer. Journ. Pharm. *1898.* **70**, 235.)

Alkaloid-Bestandtheile der Cascarillarinde. Von W. A. H. Naylor. (Amer. Journ. Pharm. *1898.* **70**, 237.)

Ueber die gelatinöse Substanz (Pektin) der Enzianwurzel. Von E. Bourquelot u. H. Hérissey. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér. 7, 473.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Untersuchungen über Gerstenmalzdiastase.

Von H. Seyffert.

Anschliessend an die Versuche von Lintner und die Behauptung Hirschfeld's, dass Malzdiastase von normalem Bleiacetat nicht gefällt werde, unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen, bei welchen sowohl Darrmalz, als auch Grünmalz mit Wasser mit 20-proc. Alkohol, sowie mit $1^1/_2$—8-proc. wässeriger Lösung von neutralem essigsauren Blei und 10-proc. Kochsalzlösung ausgezogen wurden. Die erhaltenen Auszüge, welche auf ihre diastatische Kraft nach der Methode von Lintner geprüft wurden, wurden in verschiedener Weise mit Alkohol gefällt, event. mit Schwefelwasserstoff behandelt und Trockenpräparate daraus dargestellt. Von den erhaltenen Präparaten wurde der Stickstoffgehalt sowie das Fermentativvermögen bestimmt und letzteres mit dem aus dem betreffenden Malze, sowie dem der Extractionsflüssigkeiten in Vergleich gezogen. Es zeigte sich zunächst, dass sämmtliche angewendeten Extractionsflüssigkeiten bei gleicher Extractionsdauer nahezu die gleiche Menge diastatische Einheiten aus dem Malze gelöst hatten. Ferner glaubt Verf. den einwandfreien Beweis geliefert zu haben, dass neutrales und saures Bleiacetat die Diastase nicht fällen und selbst bei starkem Ueberschusse die Diastase nicht schädigen. Geringe Mengen des Bleisalzes beeinträchtigen nicht einmal den Stärkeabbauprocess. Ferner wurde ein zahlenmässiger Beweis dafür gebracht, wie enorm die Verluste an Diastase durch Fällung mit Alkohol und Entwässerung der Präparate sind, dieselben betrugen zwischen 29,2 bis 71,1 Proc. Wichtig erscheint auch die Schädigung der Diastase durch Schwefelwasserstoff, besonders durch darauf folgende Fällung mit Alkohol. Ausschlaggebend für die Reinheit eines Präparates bleibt unbedingt die Bestimmung der diastatischen Kraft. Reiner Diastase muss nach Ansicht des Verf. ein bedeutend höherer Stickstoffgehalt zukommen, als man bisher annahm, und Verf. hält die von Osborne und Campbell ausgesprochene Vermuthung, dass die Diastase identisch sein könnte mit dem Malzalbumin (Leukosin mit 16,7 Proc. Stickstoff) für nicht unwahrscheinlich, wenn nicht das Verhalten gegen Bleiacetat noch dagegen spräche. (Ztschr. ges. Brauw. *1898.* **21**, 195.) *ρ*

Flüchtige Senföle aus verschiedenen Presskuchen gewonnen.

Von Gunner Jörgensen.

Verf. hat eine Menge Presskuchen von Kreuzblumen-Samen einer genauen Untersuchung unterworfen, und namentlich seine Aufmerksamkeit auf solche Presskuchen gerichtet, die einen grösseren Gehalt an sog. „indischen Samen" besassen, indem solche Kuchen Vergiftungsfälle unter einigen dänischen Viehbeständen hervorgerufen hatten. Diese Oelkuchen von indischem Raps enthalten ganz andere Brassica-Arten Weiter wurde gefunden, dass nur schwarzer Senf (Br. niger) und die 4 indischen Samen scharfen Senfgeruch entwickelten beim Anrühren mit Wasser. Um die Senföle zu erhalten, hat Verf. selbst eine Methode zusammengestellt, bei welcher der pulverisirte Stoff mittelst Dampf destillirt, und das Destillat in eine alkalische Kaliumpermanganatlösung (30 g $KMnO_4$ + 15 g KOH in 1 l) geleitet wird. Die gebildete Schwefelsäure wird mit einer siedenden Chlorbaryumlösung als Baryumsulfat gefällt, und daraus wird der Gehalt an Senföl als Allylsenföl berechnet. — Das Senföl bildet sich erst nach einiger Zeit, setzt man aber etwas Myrosin hinzu, so ist die Umbildung im Laufe einer Stunde beendigt. Ein Zusatz von weissem Senf zu den bei gewöhnlicher Temperatur gepressten „indischen Samen" und schwarzem Senf befördert nicht die Bildung des Oeles wie Myrosin. Aufgeschlemmter Pankreas gab, mit dem Presskuchen vermischt, weit schneller Senfgeruch als Wasser, und Verf. schliesst daraus, dass gewisse Stoffe in den Verdauungsorganen des Rindviehes dieselbe hydrolytische Spaltung wie das Myrosin hervorrufen; ob es aber Steapsin oder Trypsin ist, welches diese Wirkung hervorruft, hat Verf. nicht nachgewiesen. Es ist dem Verf. schliesslich gelungen, eine neue Methode zur Bestimmung der Menge des Senföles auszuarbeiten, und zwar: In eine Vorlage wurden 20 ccm starkes Ammoniakwasser nebst 50 ccm Weingeist hineingebracht und mit Dampf destillirt. Am folgenden Tage wird durch schwache Wärme abgedampft bis auf $^1/_4$ des Rauminhaltes, oder so lange die Dämpfe nicht auf rothes Lackmuspapier reagiren. Nun wird die Masse abgekühlt, mit 10 ccm Schwefelsäure versetzt, eingedampft und der Rückstand nach der Methode Kjeldahl's auf Stickstoff untersucht. Das Senföl wird sich mit dem Ammoniak zu Thioharnstoffen (Thiosinaminen) verbinden z. B. $C_3H_5NCS + NH_3 = CS\begin{cases}NH_2\\HNC_3H_5\end{cases}$. 2 Atome Stickstoff werden also 1 Mol. Senföl entsprechen. Es zeigte sich kein wesentlicher Unterschied zwischen der Menge der aus verschiedenen Presskuchen hergestellten Senföle, und die starke Wirkung einzelner Samen muss in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Samen gesucht werden. Alle vom Verf. vorgenommenen Analysen haben erwiesen, dass alle verschiedenen Senföle nur Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel enthalten. Die Zusammensetzungen derselben fallen theils mit der Formel des Allylsenföles und Crotonylsenföles zusammen, theils liegen sie zwischen diesen zwei Verbindungen. — Will man die Gefährlichkeit der Kuchen für die Gesundheit bestimmen, so lässt man 25 g Presskuchen 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g reinem weissen Senf und 250 ccm einer 0,17-proc. Weinsäurelösung stehen, wonach man die oben beschriebene Methode des Verf. benutzt. Ein Gehalt über 22,5 Stickstoff im Thiosinamin deutet darauf hin, dass man mit Vorsicht die Presskuchen als Futter anwenden kann, speciell wenn diese mit Wasser einen starken Geschmack und Geruch entwickeln. (Tiddskrift Physik og Chemi *1898.* **2**, 91.) *h*

Die Wirkung von Sesamkuchen und Sesamölträuke auf die Milchsecretion und das dabei gewonnene Butterfett.

Von E. Ramm und W. Mintrop.

Aus den Versuchen ergiebt sich Folgendes: Das Lebendgewicht der Versuchskühe war in den Sesamkuchen- und Sesam-Perioden höher als in den Leinkuchenperioden, was wesentlich in der verdauungsbefördernden Wirkung des Leinkuchens begründet zu sein scheint. Die Milchmenge ist beim Vorhandensein geeigneter Nährstoffmengen in der Ration durch die Art des verabreichten Kraftfutters kaum merklich beeinflusst worden. Der procentische Fett- und Trockengehalt der Milch war bei Verabreichung von Leinkuchen durchgängig ein beträchtlich höherer, als bei der Verabreichung von Sesamkuchen. Die Verabreichung von $^1/_2$—1 kg Sesamöl, emulgirt im ganzen Tränkwasser, vermochte bei 8 Tage lang dauernder Fortsetzung des Verfahrens kaum Erhöhung des procentischen Fettgehaltes hervorzurufen; der Fettgehalt der Milch war vielmehr bei Verabreichung der Oelträuke bedeutend niedriger, als der durch 3 kg Leinkuchen bei sonst gleichem Stoffgehalte der Ration erzielte. Die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte der Butter sind für die 6 Versuchskühe fast dieselben. Die für die einzelnen Perioden berechneten Werthe variiren aber sehr stark. Die Unterschiede beruhen offenbar zum Theil auf dem Einflusse der fortschreitenden Lactation. Indessen hat es den Anschein, als ob der Leinkuchen eine Erniedrigung, der Sesamkuchen eine Erhöhung des Schmelz- und Erstarrungspunktes hervorgerufen hätte. Die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte, welche bei Verabreichung der Sesamölträuke festgestellt worden waren, sind noch beträchtlich höher, als die bei Sesamfütterung constatirten. Weder eine Gabe von 3, noch eine solche von 6 kg Sesamkuchen pro 1000 kg Lebendgewicht vermochte in der gewonnenen Butter die Farbenreaction des Sesamöles hervorzurufen. Ebenso wenig war dies der Fall, wenn man den Kühen $^1/_2$—1 kg Sesamöl als Emulsion im ganzen Tränkwasser verabreichte. Die Verabreichung von $^1/_2$—1 kg Oel im Tränkwasser hatte zur Folge, dass der Appetit der Kühe nachliess und sich sehr bald Anzeichen mangelnden Wohlbefindens einstellten, so dass die fernere Verabreichung von Oelkuchen vom achten oder zehnten Tage ab überhaupt nicht mehr möglich gewesen wäre. (Milch-Ztg. *1898.* **27**, 257.) *ω*

Fütterungsversuche mit Melassetorf und Melasseklele.

Von Fr. Albert.

In der Versuchswirthschaft Lauchstädt wurden vom Verf. Versuche ausgeführt, deren Hauptzweck die Prüfung des Tiefstalles zur Mästung während der kalten Wintermonate bildete; gleichzeitig wurde die Wirkung der beiden obengenannten Futtermittel festgestellt. Die Melasse wurde, selbst in erhöhten Gaben, sowohl in Verbindung mit Torf wie mit Kleie, anstandslos und ohne ungünstige Wirkung auf das Wohlbefinden der Thiere aufgenommen, und die Resultate zeigen, dass die Melasse in Vermischung mit Torf die gleichen Wirkungen hat, wie im Gemisch mit Kleie. Eine specifisch günstigere Wirkung durch Melassetorf konnte nicht festgestellt werden, während sich andererseits an und für sich eine Mischung von Melasse mit Torf als ein sehr gutes Futter bewährte. Auch die fernerhin angestellten Versuche mit Mastlämmern zeigten, dass die Verfütterung von Melasse zur Mästung wachsender Lämmer eine rationelle Maassnahme ist. Die Futterwirkung der grünen Melasse steht bei diesen Versuchen um ein Geringes hinter derjenigen der Melassemischfutter zurück. Die Futterwirkung der Melasse ist auch hier die gleiche in dem Melassetorffutter wie in der Melassekleie; bei dem derzeitigen Preisstande beider Futtermittel liess sich die Ration mit Melassetorf etwas billiger herstellen. Bei einer Ration, welche pro 1000 kg Lebendgewicht 3,5 kg wirkliches verdauliches Eiweiss und 16 kg verdauliche stickstofffreie Stoffe enthielt, hatte eine einseitige Steigerung der stickstofffreien Stoffe durch erhöhte Melassegaben bis annähernd auf 18 kg keinen Erfolg. (Landw. Jahrb. *1898*. 27, 174.) *ω*

Ueber das neue Eiweisspräparat „Tropon".

Von H. Strauss.

Das für Massenernährung sowie für diätetische Zwecke bestimmte Tropon wird nach Finkler's Verfahren[8]) aus animalischen Eiweissstoffen von verschiedener Herkunft, sowie aus vegetabilischen Eiweissstoffen (von Cerealien und Leguminosen) gewonnen und bildet eine mehlartige graubraune Substanz, die sich nicht in Wasser löst und völlig geruch- und geschmacklos ist. Das Tropon enthält 90—97 Proc. Eiweiss, 0,5—1 Proc. Asche und Spuren bis 0,8 Proc. Aetherextract. In dem Filtrat des mit Wasser bei 37° angesetzten Tropons fand Verf. weder mit der Biuretprobe lösliche Eiweisskörper, noch mit der Trommer'schen Probe lösliche Kohlenhydrate. Nach den Untersuchungen des Verf. ist das Tropon ein den Magen und Darm nicht reizendes, leicht resorbirbares Eiweisspräparat, das wegen seines billigen Preises (1 kg Eiweiss in Form von Tropon kostet im Grossbezuge nur M 4) für Krankenernährung und in entsprechender Form auch für Massenernährung Beachtung verdient. Durch Darreichung von 40—60 g Tropon pro Tag kann der Stickstoff- und Caloriengehalt einer nicht zureichenden Nahrung auf billige Weise und in einer Form erhöht werden, welche den Ansprüchen des Magens und des Darmes auf Schonung in weitgehendem Maasse Rechnung trägt. (Therapeut. Monatsh. *1898*. 12, 241.) *w*

Wirkungsweise des kohlensauren und des salicylsauren Natrons bei Gicht, Rheumatismus und der Harnsäure-Ausscheidung.

Von Mordhorst.

Giebt man zu einer mit Harnsäure gesättigten 0,1—0,3-proc. Sodalösung neutrales phosphorsaures, essigsaures, doppeltkohlensaures, schwefelsaures, weinsaures oder milchsaures Natron und Kochsalz, so entsteht ein Niederschlag von Uratkügelchen, welche Monate lang die Kugelform beibehalten, dabei aber zum Theil blässer und durchsichtiger werden; nach längerer Zeit entstehen daneben Nadeln und Sterne von saurem harnsauren Natron. Die Fällung wird verzögert durch Zusatz von so viel Soda, dass der Gehalt hieran nicht mehr als 0,4 Proc. beträgt; auch schon gebildete Kügelchen werden dadurch gelöst. Noch besser wirkt ein Zusatz von salicylsaurem Natron; nach demselben verwandeln sich auch die nicht aufgelösten Kügelchen innerhalb weniger Stunden in Uratnadeln und -sterne; gleichzeitig wird aber eine Ausscheidung solcher Nadeln aus bis dahin nicht sichtbaren (colloidalen?) Urattröpfchen bewirkt. Es wird angenommen, dass die Erscheinungen des „Rheumatismus" auf Anhäufung von Uratkügelchen im Bindegewebe bezw. Knorpelgewebe beruhen. Die Säfte der Gewebe verdanken ihre Alkalescenz vornehmlich nicht doppeltkohlensaurem oder phosphorsaurem, sondern kohlensaurem Natron. So wird der Ausfall der Kügelchen am meisten befördert durch Zufuhr von Säuren, am meisten verhindert durch Zufuhr von salicylsaurem oder kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natron, welch letzteres als einfach kohlensaures Salz resorbirt wird. Salicylsäuresalz beschleunigt die Verwandlung der Kügelchen in Nadeln, verkürzt somit das Entzündungsstadium, giebt jedoch leicht durch das Zurückbleiben von Nadeln Anlass zu Recidiven und wirklicher Gicht. Diesen Verhältnissen entsprechen die praktischen Beobachtungen. Die Kügelchen sind der Oxydation unterworfen, die Nadeln hingegen nicht. Zufuhr von Carbonat und Bicarbonat wirkt weniger direct lösend als indirect durch Förderung der Oxydation der gebildeten Harnsäure. Das Bicarbonat wird am zweckmässigsten verabreicht in Form kohlensaurer, kochsalzhaltiger, aber kalkarmer (um einer Gefässverkalkung nicht Vorschub zu leisten) Mineralwässer. (Centralbl. med. Wissensch. *1898*. Innere Med. 19, 409.) *sp*

[8]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 653; D. R. P. 93042.

Thierische Alkaloide. Von G. Dain. (Farmaz. Journ. *1898*. 20, 183.)

Wirkung des Benzonaphthols auf die Darmmikroben. Von Gilbert und Galbrun. (La Semaine médicale *1898*. 18, 216.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die desinficirende Wirkung des Kresapols.

Von Tavel und E. Tomarkin.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Emulsionen von Bakterien in bestimmten Quantitäten einem abgemessenen Quantum der zu prüfenden Lösung zugefügt wurden; dem Gemische wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und mit verflüssigter Gelatine zu Platten ausgegossen. Aufschwemmungen, wie entnommene Proben dürfen nur sehr geringe Volumina darstellen, um einerseits den Titer der Desinfectionsflüssigkeit nicht wesentlich zu ändern, andererseits keine erheblichen Mengen des Desinficiens auf die Platten zu übertragen. Am wenigsten widerstandsfähig erwies sich Pyocyaneus; dabei verhielten sich in $^1/_4$-proc. Lösung Kresapol und Lysol gleich, in $^1/_2$-proc. letzteres wirksamer. Auch gegen Bacterium coli und Streptococcen war bei $^1/_2$ Proc. Lysol etwas wirksamer, während bei höheren Concentrationen kein Unterschied wahrzunehmen war. Gegenüber Staphylococcus aureus war in $^1/_4$-proc. Lösung Kresapol günstiger, vielleicht auch in 1-proc., während bei 5-proc. Lysol schneller wirkte. Im grossen Ganzen kann Kresapol dem Lysol an die Seite gestellt werden, vor dem es bessere Löslichkeit in Brunnenwasser und geringeren Preis voraus haben soll. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 23, 744.) *sp*

Ueber Versuche mit Ferrisulfat zur Abtödtung der denitrificirenden Mikroorganismen des Stallmistes und der Erreger der Rothlauf- und Schweineseuche.

Von O. Müller.

Verf. begann seine Versuche damit, dass er feststellte, ob das Ferrisulfat keimfrei war, und, nachdem die Sterilität des Pulvers festgestellt, wandte er sich zunächst den Versuchen mit Reinculturen der denitrificirenden Mikroorganismen zu. Diese ergaben, dass es mit Sicherheit gelingt, alle in einer schwach alkalischen Nährlösung gezüchteten denitrificirenden Bakterien nach Zusatz von 1 g des fraglichen Präparates zu 10,0 jener Culturflüssigkeit innerhalb 24 Stunden abzutödten, dass in neutraler Lösung aber schon geringere Concentrationen bei gleicher Einwirkungsdauer zur Abtödtung derselben genügen. — Hieran schloss Verf. nun Versuche mit Dünger, um festzustellen, ob es gelingt, die denitrificirenden Bakterien im Dünger mittelst des Pulvers abzutödten, ohne dass dieser wesentlich zersetzt wird. Er fand, dass es durch inniges Vermischen von 15, 10 und 5 g des pulverförmigen Präparates mit je 100 g Dünger von mindestens 65—70 Proc. Wassergehalt sicher gelingt, die in letzterem vorhandenen sogn. denitrificirenden Bakterien abzutödten, dass aber durch diesen Zusatz die übrigen im Miste vorhandenen, seine Zersetzung bedingenden Kleinwesen nicht bemerkenswerth geschädigt werden. Bei einer Steigerung des Zusatzes auf 20 und 25 g zu je 100 g Mist aber werden auch diese abgetödtet. Umgekehrt werden bei einer Zugabe von nur 2,5 g zu 100 g Mist weder diese noch die denitrificirenden Bakterien beeinflusst. Die verhältnissmässig grossen Mengen Ferrisulfat, die zur Abtödtung der denitrificirenden Mikroorganismen erforderlich sind, dürften nicht zu Gunsten der Anwendung dieses Mittels in der Praxis nach dem angegebenen Verfahren sprechen. Bessere Erfolge wurden erzielt durch Anwendung des gelösten Ferrisulfates. Nach den angestellten Versuchen scheint eine 5-proc. Lösung am zweckmässigsten zu sein, da sie gegenüber der 10-proc. Lösung den Vortheil des geringeren Aufwandes und gegenüber der $2^1/_2$-proc. den der sichereren Wirkung hat. Es gelingt mit Sicherheit, 100 g Dünger, gleichgültig ob feucht oder trocken, mit 40 g einer 5-proc. Lösung, d. h. also mit 2 g des Präparates zu desinficiren. Im Ferrisulfat ist daher ein Mittel gefunden, das bei leichter Anwendungsweise sich dazu eignet, den durch Bakterien bedingten Stickstoffverlusten des Düngers wirksam und vortheilhaft entgegenzutreten. Weiter ergaben die Versuche, dass ein Gehalt von 0,5 bezw. 0,44 Proc. des Präparates hinreicht, um das Wachsthum der Bakterien des Rothlaufs bezw. der Schweineseuche vollkommen zu hemmen bezw. dieselben abzutödten. Das Ferrisulfat ist also ein energisches Desinfectionsmittel und nicht nur geeignet, menschliche wie thierische Entleerungen unschädlich zu machen, sondern auch im Stande, in zweckmässiger Weise die durch Bakterien bedingten Stickstoffverluste des Düngers zu verhindern. (Journ. Landwirthsch. *1898*. 46, 207.) *ω*

Die Bedeutung der Mikroben im Haushalt. Von S. S. Jewsejew. (Farmazeft *1898*. 5, 210.)

Bakteriengehalt im Schwimmbassin des Ludwigsbades in Nürnberg. Von S. Merkel und Th. Weigle. (Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898*. 1, 239.)

Untersuchungen über die Agglutinationsfähigkeit der Choleravibrionen durch Choleraserum. Von Ransom und Kitashima. (D. med. Wochenschr. *1898*. 24, 295.)

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