Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. September 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 73.) No. 27. Jahrgang XXII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Vermeiden von lästigen oder schädlichen Folgen bei chemischen Schulversuchen.

Von Friedrich Brandstätter.

Verf. weist zunächst im Allgemeinen darauf hin, dass es oft möglich ist, auf weithin sichtbare, recht anschauliche Versuche mit recht geringen Mengen der Ingredientien durchzuführen und dadurch schon eigentlichen Belästigungen vorzubeugen, und bespricht darauf folgende zweckmässige Anordnungen einiger Versuche, die auch bei den primitivsten Einrichtungen Gefahr und Belästigung ausschliessen. Behufs Darstellung und Demonstration des Cyangases erhitzt er ein 2 cm hoch mit Quecksilbercyanid beschicktes, an einem Ende in eine stumpfe Spitze ausgezogenes, 12 cm langes und 8 mm weites Glasrohr und entzündet das alsbald auftretende Gas an der Mündung des Rohres. Es zeigt sich die charakteristische Purpurfärbung der Flamme, während am oberen Theile des Glasrohres Quecksilber ansublimirt. Zur Demonstration des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs verwendet Verf. nur ein etwa erbsengrosses Stück gelben Phosphors und erzielt dabei denselben Effect, wie bei der üblichen Ausführung des Versuchs. Er überschichtet den Phosphor in einem 16—18 cm langen und 20—25 mm weiten Probirglas 5—6 cm hoch mit mässig concentrirter Kalilauge und giesst darauf einige Tropfen Aether. Nach Aufsetzen des Stopfens mit Gasableitungsrohr erhitzt er den unteren Theil des Probirglases in einer als Sandbad dienenden Blechbüchse von 6—7 cm Länge und 3—3,5 cm Durchmesser, und es stellen sich, nachdem die Luft durch Aetherdampf verdrängt ist, zunächst die bekannten Rauchringe ein, die Entwickelung hört aber auf, sobald das Erhitzen unterbrochen wird. Zur Demonstration des nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs giebt Verf. in ein Probirglas von den angegebenen Dimensionen 1,5 g Zinkphosphid (dargestellt durch Erhitzen von 3 Th. Zinkstaub mit 1 Th. rothem Phosphor im bedeckten Tiegel), schichtet 5 cm hoch Wasser darüber, verschliesst mit doppelt durchbohrtem Korke, der ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr und ein Gasableitungsrohr trägt, und lässt einige Tropfen conc. Schwefelsäure zufliessen. Das sich entwickelnde Gas wird über der pneumatischen Wanne im Probirgläschen aufgefangen; es entzündet sich nicht an der Luft, wohl aber, wenn man der Mündung einen mit rother rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab nähert.

Bei der Darstellung von Chlor und den Versuchen mit demselben bedient sich der Verf., um im Augenblicke nicht gebrauchtes Chlor in geeigneter Weise zur Absorption zu bringen oder ins Freie leiten zu können, des üblichen Gabelrohres mit Hähnen. Damit beim Füllen eines Kolbens mit Chlorgas nach der Luftverdrängungsmethode auch nicht die geringste Menge des Gases in die Luft entweicht, steckt Verf. den oberen aus dem Gefässe herausragenden Theil des Zuleitungsrohres durch ein etwa faustgrosses mit verdünnter Natronlauge eben angefeuchtetes Schwammstück; ebenso versieht er bei den Einzelversuchen mit Chlor die Stiele der zum Verbrennen von Phosphor, Natrium oder dergl. dienenden Löffelchen, den Draht des eingeführten brennenden Kerzchens, das Glasrohr der eingeführten Wasserstoff- oder Leuchtgasflamme mit durch Natronlauge befeuchtete Schwammstückchen. Zu Absorptionsversuchen für leicht von Wasser absorbirbare und unangenehm riechende Gase bringt Verf. das Entwickelungsgefäss durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit dem Tubus einer in einer Glasschale stehenden mit einer geeigneten Menge Wasser abgesperrten Glasglocke oder dem Halse einer Flasche mit abgesprengtem Boden in gasdichte Verbindung. Nachdem durch die Gasentwickelung die Luft verdrängt worden ist, steigt in Folge der Absorption das Wasser schnell in die Höhe. Es ist zweckmässig, zum Absperren blos soviel Wasser zu verwenden, dass die Glocke überhaupt nur etwa zu $^4/_5$ ihres Inhaltes gefüllt werden kann. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1898*. 11, 65.) *η*

Zu meiner Krystallwasser-Theorie.

Von Th. Salzer.

Durch seine umfassenden Untersuchungen hat Verf. den Nachweis erbracht, dass der Krystallwassergehalt der Salze bestimmten Regeln folgt und in nahem Zusammenhange steht mit der Atomlagerung in dem Salz- bezw. Säuremolecül. Bildet eine einbasische Säure mit einem Metalle ausser dem neutralen Salze auch saure Salze, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermolecüle (bezogen auf 1 Mol. Säure) mit zunehmendem Säuregehalte geringer. Können durch Vereinigung einer Säure mit einem Metalloxyde ausser dem neutralen Salze auch ein oder mehrere (krystallisirte) basische Salze entstehen, so binden letztere weniger Krystallwasser als das neutrale Salz. Wenn eine mehrbasische anorganische oder organische Säure mit einem Metalle mehrere normale (krystallisirte) Salze bildet, so wächst die Zahl der durch diese Salze aufnehmbaren Krystallwassermolecüle in dem Maasse, als der Hydroxyl- bezw. Carboxyl- (oder Sulfoxyl-) Wasserstoff durch Metall ersetzt wird. Die krystallisirten Salze der Benzolderivate, in denen zwei negative Gruppen, wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroxyl, in Orthobeziehung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser wie die isomeren Salze der Parasäuren. Die Zahl der Krystallwassermolecüle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweiwerthigen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle von einander. Die Calciumsalze jener organischen einbasischen (wie mehrbasischen) Säuren, welche die Methylgruppe enthalten, verändern ihren Wassergehalt nicht, wenn das Methyl durch ein anderes normales Alkyl ersetzt wird. Die neutralen Calciumsalze aller in *m*- oder *p*-Stellung substituirten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in *o*-Stellung substituirten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden. Die Calciumsalze der Parahomologen der Benzoësäure verhalten sich bezüglich ihrer wasserbindenden Kraft ähnlich wie die Calciumsalze der Fettsäuren zu dem essigsauren Calcium. Die Calciumsalze der einbasischen normalen Fettsäuren binden 1 Mol. Krystallwasser; der Wassergehalt wächst mit dem Eintritte von Seitenketten in das Säureradical, und zwar in besonders hohem Grade, wenn dieser Eintritt in der Nähe des Carboxyls erfolgt. — Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung sucht Verf. vorstehende Regeln kurz auf ihre innere Ursache zurückzuführen; zugleich zeigt er, wie das Studium der Krystallwasserverhältnisse unter Umständen zur Bestimmung der Moleculargrösse von Salzen benutzt werden kann. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 497.) *w*

Ueber die Berechnung der Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumsulfat.

Von E. H. Archibald.

Mac-Gregor hatte auf die Möglichkeit hingewiesen, mit Hülfe der Dissociationstheorie die Leitungsfähigkeit einer Lösung zu berechnen, welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion besitzt. Die Schwierigkeit, die dabei aus dem Wege zu räumen ist, besteht darin, dass zu den beiden Elektrolyten durch doppelte Zersetzung noch zwei andere treten. Zeichnet man nun aber, unter Benutzung von Beobachtungen, welche an der Leitungsfähigkeit der einzelnen Elektrolyten gemacht werden, Curven, die zeigen, in welcher Beziehung bei einfachen Lösungen jedes einzelnen dieser vier Elektrolyten die Ionenconcentration zur Verdünnung steht, so kann man die Verdünnungswerthe solcher Lösungen der bezüglichen Elektrolyte ablesen, welche jede beliebige gemeinschaftliche Ionenconcentration haben. Stellt man solche Lösungen her, so sind ihre Verdünnungen (V), die Zahl (N) der Grammäquivalente ihrer Elektrolyten in einem beliebigen Volumen (v), ihre Ionenconcentration $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ und ihr Ionisirungscoëfficient (α) bekannt, und es würde sein, wenn p das Verhältniss des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumen der einzelnen Lösungen, $\mu\infty$ die spec. Molecularleitungsfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bedeutet, die den Elektrolyten ohne gemeinschaftliches Ion zukommenden Werthe mit dem Index 1 und 2, die den anderen beiden zugehörigen mit 3 und 4 bezeichnet werden, die Leitungsfähigkeit

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)} (\alpha_1 N_1 \mu\infty_1 + \alpha_2 N_2 \mu\infty_2 + \alpha_3 N_3 \mu\infty_3 + \alpha_4 N_4 \mu\infty_4).$$

Zur Prüfung dieser Formel wählte Verf. Natriumchlorid und Kaliumsulfat, weil die specifischen Molecularleitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung der vier dann in Betracht kommenden Elektrolyte bekannt sind. Seine Versuche ergaben, dass für Mischungen, deren Concentration nicht grösser ist als 0,5 äquivalente Grammmolecüle in 1 l, die Leitungsfähigkeit mit Hülfe der Dissociationstheorie berechnet werden kann. (Elektrochem. Ztschr. *1898*. 5, 89.) *d*

Ueber die angeblichen Handstrahlen.

Von L. Graetz.

Die Versuche von Luys, durch Auflegen der Finger auf eine unbelichtete photographische Platte in einer Entwicklerlösung eigenartige Figuren hervorzurufen, gelingen ziemlich leicht. Sie sind aber nicht durch die Wirkung von Odlicht oder dergl. zu erklären, sondern lediglich Wirkungen der Wärme. Denn Gefässe mit warmem Wasser rufen, auch von der Rückseite der Platte her, dieselben Erscheinungen hervor. Selten erscheint der Hof um den dunklen Fleck durch einen dunklen, schmalen, elliptischen Ring abgegrenzt, ausserhalb dessen sich wieder ein heller Hof, strahlenartig auslaufend und allmälich verschwindend, befindet. Der Ring zeigt eine eigenthümliche, schwach grüne Färbung; er ist durch chemische Einwirkung von Bestandtheilen der Haut zu erklären. (Münchener medicin. Wochenschr. *1898.* 45, 1053.) *sp*

Ein neuer Absaugkolben. Von R. Walther. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" beschrieben[1]). (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 544.)

Das spec. Gewicht von Chlornatriumlösungen. Von H. C. Hahn. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 621.)

Das ultraviolette Absorptionsspectrum einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette. Von W. N. Hartley u. J. J. Dobbie. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilt[2]). (Journ. Chem. Soc. *1898.* 605.)

2. Anorganische Chemie.

Reaction zwischen Phosphor und Salpetersäure.

Von C. Montemartini.

Verf. zeigt, dass bei dieser Reaction Ammoniak entsteht. Der Verf. hat 80 ccm Salpetersäure verschiedener Concentration (mit Gehalten von 68, 28,3, 17,3, 2,4 Proc.) in Kolben auf 2 g rothen Phosphor wirken lassen. Die Kolben wurden auf constanter Temperatur gehalten und zweimal am Tage geschüttelt. Von der 2,4-proc. Säure war auch nach 6 Monaten der Phosphor kaum angegriffen worden. Die 17,3- und 28,3-proc. Salpetersäuren lösten den Phosphor langsam in einem zwischen 16 und 40 Tagen schwankenden Zeitraume. Mit der stärksten 68-proc. Salpetersäure wurde die zuerst langsame Reaction schliesslich heftig und von Wärmeentwickelung begleitet. In jeder Lösung wurde die Anwesenheit von Ammoniak erkannt und dessen Menge bestimmt. Diese Menge schwankte zwischen 0,0039 und 0,0856 g pro 1 g Phosphor. Die grösseren Mengen bildeten sich bei mittlerer Concentration (28,3) der Salpetersäure. (Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 1 Vol., 397.) *ζ*

Das Atomgewicht und Derivate des Selens.

Von V. Lenher.

Verf. bestimmte das Atomgewicht des Selens nach verschiedenen Verfahren. Zunächst behandelte er Silberselenit mit gasförmigem Chlorwasserstoff: $Ag_2SeO_3 + 4\,HCl = 2\,AgCl + SeO_2 . 2\,HCl + H_2O$. Das Silberchlorid wurde gewogen und hieraus das Atomgewicht des Selens berechnet. Weiter reducirte Verf. das so erhaltene Silberchlorid mittelst Wasserstoff zu Metall, wog letzteres und berechnete hieraus das Atomgewicht des Selens. Schliesslich wurde das leicht rein und krystallisirt zu erhaltende Ammoniumbromoselenat $(NH_4)_2SeBr_6$ in Wasser gelöst, etwas Ammoniak hinzugefügt und die Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin in geringem Ueberschuss versetzt, wodurch das Selen als solches gefällt wurde, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$SeO_2 + 6\,NH_2OH = Se + 2\,NH_3 + 6\,H_2O + 2\,N_2O.$$

Das Selen wurde gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Als Mittel aus sämmtlichen, nach den angegebenen Verfahren ausgeführten Bestimmungen erhielt Verf. Se = 79,314. — Die von F. Keller aufgefundene Verwendung des Hydroxylamins zum Fällen von Selen ermöglicht eine leichtere und genauere Bestimmung desselben, als die Fällung durch schweflige Säure in salzsaurer Lösung.

Die gut krystallisirenden Doppelbromide, welche das Selentetrabromid mit Alkalibromid liefert, können als Salze M_2SeBr_6 einer Hydrobromselensäure aufgefasst werden. Man erhält dieselben leicht, indem man Brom direct zu einer Lösung von Alkalibromid giebt, die das zur Bildung des gewünschten Bromoselenats erforderliche Selen enthält. Das Selentetrabromid vereinigt sich auch leicht mit Salzen der Amine der Fettreihe und aromatischer Basen zu gut definirbaren Salzen, wie das Methylaminbromoselenat $(CH_3 . NH_3)_2SeBr_6$, Trimethylaminbromoselenat $[(CH_3)_3NH]_2SeBr_6$ und Pyridinbromoselenat $(C_5H_5NH)_2SeBr_6$.

Schliesslich bespricht Verf. Versuche zur Darstellung des Selenmonoxyds, über dessen Existenz die Ansichten bekanntlich aus einander gehen. Er kommt zu dem Ergebnisse, dass dieses niedere Oxyd nicht erhalten werden kann, und dass es, wenn es überhaupt entsteht, sofort Dissociation in Selen und Selendioxyd erfährt. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 555.) *w*

Einwirkung von Schwefel auf metallisches Natrium.

Von J. Locke und A. Austell.

Nach den Angaben mancher Lehrbücher soll Natriummonosulfid erhalten werden durch Zusammenbringen von Schwefel und Natrium. Die Versuche der Verf. sprechen aber dafür, dass das Natriummonosulfid durch directe Verbindung der Elemente bei Temperaturen unterhalb 220° nicht entsteht. Beim Arbeiten unter Toluol vom Siedepunkt 110° wird ein annähernd der Formel Na_2S_3 entsprechendes Product erhalten. Wurde das Toluol durch siedendes Naphthalin (Siedepunkt 218°) ersetzt, so resultirte kein wesentlich anderes Product als bei 110°. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 592.) *w*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 209. [2]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 176.

Ueber einige dreiwerthige Vanadiumverbindungen.

Von J. Locke und G. H. Edwards.

Die Verf. operirten, um Oxydation zu verhindern, in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Sie gingen von Natrium- und Ammoniumvanadat aus, von dem eine 5 g Vanadiumhydroxyd entsprechende Menge in wenig Wasser gelöst wurde, worauf man 10 ccm conc. Salzsäure zufügte und behufs Reduction der Vanadinsäure zu Vanadyldichlorid $VOCl_2$ mit Alkohol kochte. Nachdem der letztere vertrieben war, wurde in die unter einem starken Strome Wasserstoff stehende Lösung allmälich 5-proc. Natriumamalgam eingetragen und die Lösung durch zeitweiliges Zugeben von Salzsäure sauer erhalten. Die Reduction wurde fortgesetzt, bis die rein grüne Farbe der Flüssigkeit gerade in einen bläulich grünen Farbton überging. Nachdem das Quecksilber entfernt war, wurde die Lösung filtrirt und in der Kälte mit der zur völligen Fällung des Vanadhydroxyds gerade nöthigen Menge Ammoniak versetzt. Der schmutziggrüne flockige Niederschlag, der mit grösster Leichtigkeit Sauerstoff aufnimmt, wurde filtrirt, mit warmem, von Luft befreitem Wasser gewaschen und dann durch Lösen und Krystallisiren in die gewünschten Verbindungen übergeführt. Die Verf. beschreiben Vanadiumtrichlorid $VCl_3 + 6\,H_2O$, Kaliumvanadichlorid $KVCl_4$, Vanadiumbromid $VBr_3 . 6\,H_2O$, Kaliumvanadicyanid $K_3V(CN)_6$ und Kaliumvanadisulfocyanat $K_3V(CNS)_6 + 4\,H_2O$. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 594.) *w*

Eine Reduction von Permangansäure durch Manganperoxyd. Von H. N. Morse und C. L. Reese. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 521.)

3. Organische Chemie.

Ueber das Vorkommen von Ketopentamethylen im Holzöl.

Von H. Metzner und D. Vorländer.

Das Ketopentamethylen ist nach den Verf. als ein wesentliches Product der trockenen Destillation des Holzes anzusehen, obwohl nur in sehr wenigen Proben der vielen untersuchten Holzöle das Keton gefunden wurde. Dies dürfte sich dadurch erklären, dass die Rohproducte in fast allen Betrieben vor dem Rectificiren gasförmig durch Kalkmilch geleitet werden, wo das Keton sich zu hochsiedenden Körpern condensirt und verloren geht. Mit der Frage nach dem Ursprunge des Ketons bei der Destillation des Holzes dürfte die Beobachtung der Verf. in naher Beziehung stehen, dass Ketopentamethylen sich reichlich bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Calciums bildet. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1885.) *w*

Verbindungen des Hexamethylentetramins mit anorganischen Säuren und Metallsalzen.

Von B. Grützner.

Das Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ wird in neuester Zeit unter dem Namen Urotropin in die Therapie eingeführt. Das Hexamethylentetramin ist einbasisch, tritt aber auch zweibasisch auf; jedoch spalten letztere Salze sehr leicht Säure ab. Neu dargestellt wurden brom- und jodwasserstoffsaures und arsensaures Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 . H_3AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O$, ein seidenglänzender krystallinischer Niederschlag. Das Hexamethylentetramin vereinigt sich ferner als solches oder als Salz mit einer Reihe von Metallsalzen. Dargestellt wurden u. a.: $C_6H_{12}N_4 . AgNO_3$, $C_6H_{12}N_4 . HgCl_2$, $C_6H_{12}N_4 . 2\,HgCl_2$, $C_6H_{12}N_4 . MgCl_2 + 9\,H_2O$, $C_6H_{12}N_4HCl . CdCl_2 + H_2O$. (Arch. Pharm. *1898.* 236, 370.) *s*

Wirkung des Sulfurylchlorids auf die Phenole und deren Ester.

Von A. Peratoner.

Das Sulfurylchlorid wirkt leicht und mit einer gewissen Regelmässigkeit chlorirend auf freie Phenole; es unterscheidet sich aber von freiem Chlor, indem es auf die Ester der Phenole unwirksam ist. Das Chlor nimmt gegen das Hydroxyl die Parastellung ein, wenn diese von anderen Gruppen nicht schon besetzt ist. Diese *p*-Chlorderivate sind alle fest und krystallisiren prächtig aus Petroleumäther. Wenn die Parastellung schon besetzt ist, nimmt das Chlor die Orthostellung gegen das Hydroxyl ein. In diesem Falle fällt bei dem Mischen des Phenols mit dem Reagens in äquimolecularen Mengen zuerst die Temperatur, um später wieder zu steigen, unter Entwickelung von Salzsäure und Schwefligsäureanhydrid. Die Phenole, bei denen der Hydroxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt ist, zeigen ein gleiches Verhalten; das Chlor nimmt die Parastellung oder die Orthostellung in denselben Fällen ein. — Gegen die Ester der Phenole, in denen der Hydroxylwasserstoff durch ein Säure-Radical ersetzt ist (z. B. Phenylbenzoat, Phenylsalicylat, *o*-Kresylbenzoat u. a., wie auch bei substituirten Phenolen, welche saure Radicale an Stelle des Wasserstoffes des Benzolkerns enthalten, wie Nitrophenol, Salicylsäure u. a.), ist das Sulfurylchlorid unwirksam, und die Chlorirung vollzieht sich nicht. (Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 1. Vol., 197.) *ζ*

Ueber die Verbindung von Jod mit Gallussäure.

Von H. Barnouvin.

Gleich dem Tannin bindet auch die Gallussäure Jod, und zwar vermag sie ${}^1/_3$ ihres Gewichtes Jod aufzunehmen. Letzteres reagirt in

dieser Verbindung auf Stärke nur unter dem Einflusse von nitroser Salpetersäure oder einem Alkalihypochlorit. Beim Verdampfen der Jodogallussäure hinterbleibt ein gelblicher, amorpher, in Wasser wenig löslicher Rückstand; wird derselbe mit Aether behandelt und letzterer dann verdunstet, so erhält man eine Verbindung in feinen, gelblichen, in Wasser wenig löslichen Nadeln, deren wässerige Lösung mit Stärke ebenfalls nur unter obigen Bedingungen reagirt. In dieser Verbindung dürfte eine der Bromogallussäure analoge Jodogallussäure vorliegen. — Verf. constatirt weiter, dass eine Lösung von gewöhnlichem Tannin mit einigen Tropfen Kalilösung eine blaugrünliche Färbung und eine solche von Gallussäure unter gleichen Bedingungen eine blaue Färbung giebt, während eine Lösung von Tannin, das durch Waschen mit Aether von Gallussäure befreit war, sich mit Kali einfach bräunt. Hiernach ist die mit gewöhnlichem Tannin erhaltene blaugrünliche Färbung zurückzuführen auf die Gegenwart von Gallussäure in dem Tannin. (Répert. Pharm. *1898*. 3. Sér., 10, 337.) *w*

Ueber die Gelseminsäure.

Von Ernst Schmidt.

Als Gelseminsäure wurde seiner Zeit eine von Wormley[3]) aus der Wurzel von Gelsemium sempervirens isolirte Substanz bezeichnet. Coblentz legte dieser „Gelseminsäure" vor einiger Zeit[4]) die Formel $C_{13}H_9O_3(OH)_2$ bei. Verf. hat nunmehr die Verbindung von Neuem dargestellt und zweifellos festgestellt, dass die angebliche Gelseminsäure identisch ist mit dem β-Methyl-Aesculetin $C_9H_5(CH_3)O_4$, welches derselbe aus der Scopoliawurzel und aus anderen Solanaceen erhalten hat. Die Bezeichnung Gelseminsäure ist aus der Literatur zu streichen. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 324.) *s*

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile.

Von O. Hesse.

Im Anschlusse an seine erste Mittheilung über Flechten[5]) berichtet Verf. jetzt über eine Reihe von Verbindungen, die er aus verschiedenen Varietäten von Parmelia, Xanthoria, Nephromium, Gasparrinia, sowie aus Physica stellaris f. adscendens, Candelaria concolor und Sticta Pulmonaria isolirte. Perlatin $C_{19}H_{14}O_5(OCH_3)_2$ bildet blassgelbe, wasserfreie, in Aether und heissem Alkohol lösliche Prismen. Physol, ein alkoholartiger Körper $C_{20}H_{24}O_5$, ist amorph, beginnt bei 90° zu sintern und schmilzt bei etwa 145°. Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6$ krystallisirt in kleinen, in Aether und Alkohol löslichen, bei 190—192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und enthält wahrscheinlich nur eine Carboxylgruppe, neben mindestens 2 Hydroxylen. Bei anhaltendem Kochen mit Alkohol oder Aether verwandelt sich die Physodsäure in eine amorphe Modification. Caprarsäure $C_{22}H_{18}O_8(COOH)_2$ bildet kleine, weisse Nadeln, löst sich schwer in Alkohol und Aether, beginnt gegen 240° sich zu bräunen und wird gegen 260° schwarz, ohne zu schmelzen. Bei der Behandlung mit Aetzkali liefert sie unter Abgabe von Kohlensäure die einbasische Capransäure $C_{22}H_{19}O_8.COOH$, die bei 100° unter Wasseraustritt in das Capranid $C_{46}H_{38}O_{19}$ übergeht. Caperatsäure $C_{21}H_{35}O_7(OCH_3)$ krystallisirt aus Eisessig in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 132°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° das Caperatid $C_{22}H_{36}O_6$ und bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure die bei 110° schmelzende dreibasische Norcaperatsäure $C_{21}H_{36}O_8 + 2H_2O$, deren Monomethylester sie ist. Caperin $C_{36}H_{60}O_3$ schmilzt bei 243°, löst sich ziemlich leicht in Aether und heissem Alkohol, sowie Benzol und giebt beim raschen Abdampfen seiner Lösung in heissem Benzol das Dicaperin $C_{72}H_{120}O_6$. Caperidin $C_{24}H_{40}O_2$ krystallisirt aus siedendem Eisessig in glänzenden, bei 262° schmelzenden Blättchen. Dipulvinsäure $C_{36}H_{22}O_9$, welche kleine, ziegelrothe, bei 211° schmelzende Nadeln bildet und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$ giebt. Nephrin $C_{20}H_{32} + H_2O$ ist ein in weissen Nadeln krystallisirendes, bei 168° schmelzendes Diterpenhydrat. Nephromin $C_{16}H_{12}O_5$. Dieser Körper krystallisirt in kleinen, ockerfarbigen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt gegen 196° unter Zersetzung und steht zu dem Physcion wahrscheinlich in derselben Beziehung, wie das Emodin zu der in der Rhabarberwurzel enthaltenen Chrysophansäure. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 409.) *w*

Ueber das Amidoborneol.

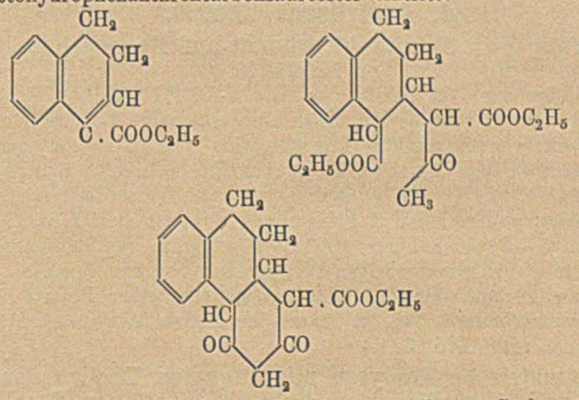
Von P. Duden und A. E. Macintyre.

Wird der von Claisen und Manasse aus Isonitrosocamphor durch Reduction mit Zinkstaub erhaltene Amidocamphor in siedender alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natrium behandelt, so nimmt er glatt 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung von Amidoborneol $C_{10}H_{19}NO$. Die Base krystallisirt aus feuchtem Aether in grossen wasserhaltigen Platten, aus Ligroin in atlasglänzenden Blättchen. Die wasserhaltige Base verliert das Wasser bei etwa 90°, schmilzt dann scharf bei 187° und siedet constant bei 264° unter 751 mm Druck. Ihre Zugehörigkeit zur Camphorgruppe verräth sie durch ihren Geruch und ihre grosse Sublimationsfähigkeit. Vom Amidocamphor unterscheidet sich die Base durch ihre geringere Flüchtigkeit mit Wasserdampf und ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung. Die Salze des in den organischen Lösungsmitteln leichtlöslichen Amidoborneols sind, mit Ausnahme des Platinats, leichter löslich, als die entsprechenden Salze des Amidocamphors. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1902.) *w*

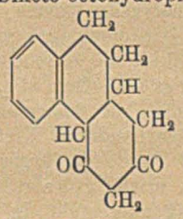
Synthese des Phenanthrens und hydrirter Phenanthrenderivate aus α-Naphthoësäure.

Von P. Rabe.

Wird eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Natriumacetessigester und 1 Mol. Δ^1-Dihydro-α-naphthoësäureester gekocht, so lagert sich zunächst der Acetessigester an die doppelte Bindung des Δ^1-Dihydro-α-naphthoësäureesters an unter Bildung eines δ-Ketonsäureesters, worauf unter dem condensirenden Einflusse des Natriumäthylats Ringschliessung zu dem 1,3-Diketo-octohydrophenanthrencarbonsäureester eintritt:



Durch Eliminirung der Carboxäthylgruppe aus diesem Carbonsäureester erhält man leicht das 1,3-Diketo-octohydrophenanthren:



Dasselbe ist eine starke einbasische Säure und lässt sich durch Zinkstaubdestillation leicht in Phenanthren überführen. Das Phenanthren lässt sich somit aus dem Naphthalin in folgender Weise aufbauen: Naphthalin — α-Naphthalinsulfosäure — α-Naphthonitril — α-Naphthoësäure — Δ^1-Dihydro-α-Naphthoësäure — 1,3-Diketo-octohydrophenanthren — Phenanthren. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1896.) *w*

Zur Identität von Atroscin-Hesse mit i-Scopolamin-Schmidt.

Von J. Gadamer.

Schmidt stellte vor einiger Zeit[6]) die Identität der verschiedenen inactiven Scopolamine fest und schloss auch auf die Identität von Atroscin-Hesse mit *i*-Scopolamin, während Hesse das Atroscin als ein besonderes Alkaloid erklärt. Das eingehende Studium der streitigen Frage durch den Verf. hat folgende Ergebnisse gezeitigt: 1. Atroscin-Hesse und *i*-Scopolamin-Schmidt sind Hydrate eines und desselben Alkaloids; ersteres enthält zwei, letzteres ein Molecül Wasser. 2. Das Atroscin-Hesse ist kein neues Alkaloid, sondern nur die labile Form des *i*-Scopolamins, die nur unter bestimmten Umständen erhalten wird; *i*-Scopolamin-Schmidt ist die stabile Form, welche deshalb gewöhnlich erhalten wird. 3. Gleich dem Hyoscyamin wird das Scopolamin durch Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung inactivirt. 4. Da *i*-Scopolamin-Schmidt bereits vor dem Atroscin-Hesse dargestellt und beschrieben worden ist, und da es ferner nicht üblich ist, Hydrate eines und desselben Körpers mit verschiedenen Namen zu bezeichnen, so ist der Name Atroscin aus der Literatur zu streichen. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 382.) *s*

Ueber Oxysulfonsäuren und Sulfone. Von W. Marckwald und H. H. Frahne. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1854.)

Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen (Nitroso- und Nitro-Isobuttersäurenitril). Von O. Piloty. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1878.)

Dibenzaldiäthylketon. Von D. Vorländer und F. Wilcke. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1886.)

Ueber Oxymercarbide. Von K. A. Hofmann. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilt[7]). (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1904.)

Einwirkung von Anilin auf Dithioacetylaceton. Von V. Vaillant. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 692.)

Ueber ein allgemeines Verfahren der Darstellung gemischter Kohlensäureester der Fettreihe und der aromatischen Reihe. Von P. Cazeneuve und A. Morel. Bereits mitgetheilt[8]). (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 694.)

Ueber die Bromderivate des Morphins. Von H. Causse. Ebenfalls schon berichtet[9]). (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 707.)

[3]) Chem. Centralbl. *1870*, 678.
[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 218.
[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 149.
[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 95.
[7]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 615.
[8]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 564.
[9]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 555.

Zur Kenntniss des p-Amidobenzaldehyds. Von R. Walther und W. Bretschneider. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 535.)

Ueber Darstellung des β-γ-Diphenylchinoxalins. Von Tr. Wolff. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 546.)

Untersuchungen über die Cykloamide: α-Ketobenzmorpholin und α-Benzparaoxazinderivate. Von H. L. Wheeler u. B. Barnes. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 555.)

Die Einwirkung von Aminen auf Acylamidoester: Acylamidine. Von H. L. Wheeler u. P. T. Walden. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 568.)

Ueber einige Ketonbasen. Von Ernst Schmidt. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 334.)

Ueber Trimethyl-Acetonyl-Ammoniumchlorid. Von L. Furnée. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 343.)

4. Analytische Chemie.

Prüfung von Natriumbicarbonat auf Monocarbonat.

Von M. Kubli.

An Stelle der Vorschrift des D. A.-B. III schlägt Verf. eine Methode vor, die darauf beruht, dass eine wässerige Lösung von salzsaurem Chinin von bestimmter Concentration durch Natriumbicarbonat, dessen Gehalt an Monocarbonat 2 Proc. nicht übersteigt, nicht gefällt wird. 0,4 g Chininhydrochlorid werden in 400 ccm Wasser gelöst, andererseits 3 g Natriumbicarbonat zu 50 ccm, wobei Wasser von 5—6° zu nehmen und die Lösung im geschlossenen Glase ohne Schütteln durch vorsichtiges Wenden zu bewerkstelligen ist. Fügt man nun zu 10 ccm der Chininlösung mittelst einer Pipette 10 ccm der Natriumbicarbonatlösung, so muss eine klare Mischung entstehen. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 321.) *s*

Volumetrische Analysen mit aliquoten Theilen des Filtrates und Correction der dadurch erhaltenen Ergebnisse.

Von Ruoss.

Werden volumetrische Analysen, welche mit einer Fällung und Auswaschen des betreffenden Niederschlages verbunden sind, dadurch abgekürzt, dass man die Flüssigkeit mit dem suspendirten Niederschlage auf ein bestimmtes Volumen bringt und einen aliquoten Theil des Filtrates zur Titration verwendet, so entstehen Analysenfehler, da die benutzte Flüssigkeitsmenge wegen des vorhandenen Niederschlages in Wirklichkeit nicht genau dem aliquoten Theile des ursprünglichen Volumens der Flüssigkeit entspricht, sondern etwas grösser ist. Zum Ausgleiche der Fehler hat Verf. eine Gleichung aufgestellt, in welcher

$\alpha = \frac{\text{Aequivalent des Niederschlages}}{\text{Aequivalent des Fällungsmittels}}$,
s = spec. Gewicht des Niederschlages,
m = ccm des Messkolbens,
C = angewendete Menge des Fällungsmittels,
r = die ohne Correctur berechnete Menge des Ueberschusses an Fällungsmittel,
R = die wirklich vorhandene Menge des Ueberschusses des Fällungsmittels,
x = die ohne Correctur berechnete Menge des Körpers und
X = die wirklich vorhandene Menge desselben bedeutet.

Dann ist, da der getrocknete Niederschlag $\frac{X}{1000 \cdot s}$ ccm einnimmt, $R = r\left(1 - \frac{X}{1000 \cdot s \cdot m}\right)$, der Fehler also $X - x = \alpha r - \alpha R = \frac{\alpha \cdot r \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m}$; hieraus ergiebt sich $X - x = \frac{\alpha \cdot x \cdot r}{1000 \cdot s \cdot m - \alpha r}$. Da nun $\alpha \cdot r$ sehr klein ist gegenüber $1000 \cdot s \cdot m$, so kann es vernachlässigt werden; an Stelle des ganzen spec. Gewichtes genügt es, dasselbe bis auf eine Decimale abzurunden. Man hat somit das gefundene Resultat des Niederschlages $x = \alpha(C - r)$ durch Addition von $= \frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m}$ mg zu corrigiren. Ist der Ueberschuss des Fällungsmittels sehr klein, so kann die ganze Correctur vernachlässigt werden. Die spec. Gewichte einer grossen Zahl von Körpern können mineralogischen Tabellen oder den chemisch-physikalischen Tabellen von Landolt entnommen werden. In Ermangelung dieser werden die spec. Gewichte der Niederschläge pyknometrisch bestimmt, indem man das Pyknometer etwa zur Hälfte mit dem trockenen Niederschlage füllt und in bekannter Weise verfährt. Bei Niederschlägen, welche sich beim Trocknen zersetzen oder oxydiren, wird das Gewicht des Niederschlages stöchiometrisch ermittelt; dasselbe betrage = ng; alsdann füllt man mit Wasser auf 50 ccm auf und wägt. Das Gewicht des Niederschlages und der Flüssigkeit sei = ag, die klare Flüssigkeit wiegt also (a — n) g. Jetzt wird durch ein trockenes Filter filtrirt und das Gewicht f von 25 ccm des Filtrates ermittelt. Alsdann sind $\frac{n}{x} + \frac{a-n}{f} \cdot 25 = 50$, woraus man das spec. Gewicht x des Niederschlages findet. Zufriedenstellende Resultate erhält man nur, wenn n, d. h. der Niederschlag, sehr gross ist. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 422.) *st*

Volumetrische Bestimmung des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, der Dextrose und der Schwefelsäure.

Von Ruoss.

Des Verf. Bestimmung gründet sich darauf, die Metalle entweder mit Ferrocyankalium, Oxalsäure oder auch mit Schwefelsäure als unlösliche Verbindungen zu fällen, welche durch Kochen mit Baryumhydroxyd in basische Salze übergeführt und als solche titrirt werden. Die Ausführung geschieht zweckmässig in Glascylindern von Reagensglasform bis zu einem Inhalte von ca. 120 ccm, wobei die Analyse ohne Absetzen des Niederschlages innerhalb weniger Minuten beendet werden kann. Zur Bestimmung des Bleies können alle drei erwähnten Fällungsmittel benutzt werden. Bei Verwendung von schwefelsauren Salzen beruht das Verfahren darauf, dass Bleisulfat mit Phenolphthaleïn versetzt, auf Zusatz eines Tropfens Alkali Rothfärbung zeigt, die beim Kochen jedoch erst dann wieder erscheint, wenn die Hälfte des Bleisulfates in Bleioxyd umgewandelt ist, d. h. das basische Salz $PbSO_4 + PbO$ vorhanden ist. Bei der Ausführung wird die Bleisalzlösung mit einem Ueberschusse einer Natriumsulfatlösung versetzt, zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen Phenolphthaleïn und so viel kohlensäurefreies Alkali hinzugefügt, bis Rothfärbung eintritt, welche man durch eine eben erforderliche Menge Säure zum Verschwinden bringt; jetzt wird die Flüssigkeit abermals zum Kochen erhitzt, unter Umschwenken Barytlauge bis zur Rothfärbung hinzugefügt und der Ueberschuss des Erdalkalis mit Normalsäure zurücktitrirt. Der Umschlag der Färbung ist sehr scharf. Werden z. B. für eine Lösung von Bleinitrat 12 ccm $\frac{n}{5}$-Barytlauge verbraucht, so ist das angewandte Bleinitrat = 2.12,0.0,2.165,09. — Bei der Fällung eines Bleisalzes mit Ferrocyankaliumlösung ist die Bestimmung ganz analog. Verwendet man dagegen oxalsaures Natrium als Fällungsmittel, so wird das gebildete Bleioxalat mit Natriumsulfat und Chlorcalcium zersetzt und das entstandene Bleisulfat in obiger Weise bestimmt. Mittelst obigen Verfahrens lässt sich auch Schwefelsäure maassanalytisch bestimmen. Liegt z. B. Kupfervitriol vor, so wird dessen Lösung mit Bleinitrat im Glascylinder zersetzt und gekocht; nach dem Absetzen des Niederschlages giesst man die noch heisse Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Niederschlag abermals mit Wasser aus und filtrirt wieder. (Nach viermaligem Auskochen des Niederschlages mit Wasser war das Filtrat frei von Kupfer.) Den Niederschlag im Glascylinder führt man jetzt mit Barytlauge in basisches Salz über, giebt hierauf das Filter mit den geringen Mengen des Niederschlages ebenfalls hinzu, kocht und titrirt den Alkaliüberschuss in bekannter Weise zurück. Waren nach Abzug der Säure 4,95 ccm $\frac{n}{5}$-$Ba(OH)_2$ erforderlich, so beträgt der Gehalt an Schwefelsäure = 2.48,91.4,95.0,2. Ferrocyankalium kann in der Weise volumetrisch bestimmt werden, dass dasselbe mit einer bekannten Menge (Ueberschuss) Bleinitrat zersetzt, der Niederschlag in ein basisches Salz umgewandelt, oder der Ueberschuss des Bleinitrates im Filtrate in oben mitgetheilter Weise ermittelt wird. Behufs Bestimmung der Chromsäure gilt Aehnliches wie beim Blei, d. h. beim Kochen von Bleichromat mit Baryumhydroxydlösung zeigt Phenolphthaleïn erst dann Rothfärbung, nachdem das Bleisalz in basisches Bleichromat $PbCrO_4 + PbO$ umgewandelt ist. Bei der Analyse versetzt man das lösliche chromsaure Salz mit einigen Tropfen Essigsäure, fügt eine bekannte Menge Bleinitrat im Ueberschusse hinzu, kocht, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt in 40 ccm des Filtrates das Blei mit Barytlauge, indem das Bleinitrat zunächst mit Natriumsulfat zersetzt wird. Eine allenfalls erforderliche Correctur lässt sich nach vorhergehendem Referate berechnen. — Die maassanalytische Bestimmung des Kupfers gründet sich auf folgende Reactionen: Kupfersalze werden durch oxalsaures Natrium in Kupferoxalat übergeführt, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Chlorcalcium zersetzt das lösliche Doppelsalz, und hierbei tritt Rothfärbung von Phenolphthaleïn ein, wenn alles Kupfer gefällt ist. Man setzt daher der zu prüfenden Kupfersalzlösung oxalsaures Natrium im Ueberschusse, Phenolphthaleïn und so viel kohlensäurefreie Lauge (siehe Bleibestimmung) hinzu, bis Rothfärbung bezw. Violettfärbung eintritt, welche durch vorsichtigen Säurezusatz zum Verschwinden gebracht wird. Jetzt giebt man Chlorcalcium hinzu, erhitzt die Flüssigkeit im Cylinder zum Kochen, lässt in die heisse Lösung Barytlauge fliessen, bis keine Farbenveränderung mehr eintritt und kocht wieder. Die oberste Flüssigkeitsschicht muss hierbei roth gefärbt sein, andernfalls ist noch Lauge hinzuzufügen. Der geringe Erdalkaliüberschuss wird schliesslich mit $\frac{n}{5}$-Schwefelsäure zurücktitrirt, wobei die Flüssigkeit nach Zusatz eines jeden Tropfens zum Kochen erhitzt wird. Aus dem Verbrauch der Barytlauge nach Abzug der Säure lässt sich der Kupfergehalt berechnen. Auch mittelst Ferrocyankalium können sehr kleine Kupfermengen bestimmt werden. Wird eine Kupfersalzlösung mit Ferrocyankaliumlösung bei Gegenwart von Salpeter gekocht, so tritt rasche Abscheidung von Ferrocyankupfer ein; kocht man den Niederschlag mit Lauge, so tritt Rothfärbung von Phenolphthaleïn ein, wenn die Hälfte des Kupfers in Oxyd umgewandelt ist. — Die erste der mitgetheilten Kupferbestimmungen kann auch zur quantitativen Zuckerbestimmung benutzt werden, einfacher ist es hierbei jedoch, in folgender Weise zu arbeiten: Das Asbeströhrchen mit dem Kupferoxydul wird mit Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit 3 Minuten gekocht, um die Oxyde des Stickstoffs zu entfernen, und hierauf auf 100 ccm gebracht. Hiervon verwendet man 30 ccm, welche zum Kochen erhitzt, mit Phenolphthaleïn und so viel kohlensäurefreier Lauge versetzt werden, dass keine Farbenveränderung der Flüssigkeit mehr eintritt. Jetzt kocht man abermals und fügt Normalsäure hinzu, bis die Rothfärbung verschwindet, alsdann beginnt die eigentliche Titration. Zu der noch

heissen Flüssigkeit giebt man einige Tropfen Methylorange und Schwefelsäure im Ueberschusse hinzu, welch letztere nach Abkühlung der Flüssigkeit mit Sodalösung zurücktitrirt wird. Die Reaction ist beendet, wenn grüngelbe Färbung der Flüssigkeit eintritt. — Auch Eisen kann ausser mit Permanganat in der Weise titrirt werden, dass man dasselbe mit Ferrocyankalium bei Gegenwart von Salpeter fällt, die Flüssigkeit nach dem Kochen abfiltrirt und den mit salpeterhaltigem Wasser gewaschenen Niederschlag mit Lauge in das Hydroxyd überführt, wobei als Indicator Phenolphthaleïn dient. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 426.) *st*

Neues volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer.

Von R. K. Meade.

Das Kupfer wird als Sulfat in Lösung gebracht, sei es durch Lösen in Schwefelsäure oder durch Verdampfen seiner Lösung mit dieser Säure, worauf man den grösseren Theil der Säure mit Ammoniak neutralisirt, erwärmt, schweflige Säure oder Ammonium- oder Natriumbisulfit zugiebt, bis die Lösung stark danach riecht, und dann Ammonium- oder Kaliumthiocyanat in geringem Ueberschusse zufügt, wodurch sofort Cuprothiocyanat gefällt wird. Durch Rühren und Erwärmen wird der Niederschlag schwerer. Man filtrirt an der Pumpe durch Asbest, wäscht gut, giebt den Niederschlag nebst Filter in das Becherglas zurück, in dem die Fällung erfolgte, und erhitzt mit einer Lösung von Aetzkali oder Aetznatron (28 g Kali auf 1 l Wasser), wodurch Kupferoxydul resultirt:

$$2\,CuSCN + 2\,KOH = Cu_2(OH)_2 + 2\,KSCN.$$

Man filtrirt durch Asbest, wäscht gut mit heissem Wasser, giebt den Niederschlag nebst Filter wieder in das Becherglas zurück und versetzt mit einem Ueberschusse von Eisenchlorid oder Ferrisulfat (frei von Salpetersäure, Chlor und Ferrosalz) nebst etwas verdünnter Schwefelsäure. Das Cuprooxydul reducirt Eisenoxyd:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + H_2O.$$

Das Becherglas wird erwärmt und gerührt, bis das Cuprooxyd gelöst ist. Sodann giesst man die Lösung durch eine perforirte Platinschale und wäscht den Asbest mit Wasser, zu dem man etwas Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid oder Ferrisulfat fügte. Hierauf wird mit Permanganat titrirt. Die dem letzteren äquivalente Eisenmenge giebt, mit 1,125 multiplicirt, das Gewicht des Kupfers in der Probe. Die Gegenwart von Arsen, Antimon, Wismuth, Zink etc. beeinträchtigt nicht die Genauigkeit. Das Verfahren ist genau und eignet sich für Erze, Steine und Legirungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 610.) *w*

Untersuchung zinn- und antimonhaltiger Legirungen.

Von A. Fraenkel.

Verf. empfiehlt für den häufigsten Fall, dass die Legirung neben Zinn und Antimon noch Blei, Kupfer und ev. Phosphor enthält, das folgende Arbeitsverfahren. Der nach Behandlung der Legirung mit Salpetersäure verbleibende, Zinnoxyd, Antimonoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und ev. phosphorsaures Zinnoxyd enthaltende Rückstand wird mit Aetznatron im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, etwa $^1/_3$ des Volumens an Alkohol zugegeben und nach ca. 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat (F) enthält zinnsaures, ev. phosphorsaures Natron und das ganze Bleioxyd, der Rückstand (R) das antimonsaure Natron und Kupferoxyd. In dem Filtrat wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und das Blei wie üblich bestimmt. Im Filtrat von Blei fällt man das Schwefelzinn mit Schwefelsäure oder Essigsäure, filtrirt, führt es in Zinnoxyd über und wägt als solches. Das Filtrat von Schwefelzinn wird eingeengt und dann die Phosphorsäure wie bekannt bestimmt. Den Rückstand (R) löst man in Salzsäure-Weinsäure und fällt Schwefelantimon und Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoff, trennt beide Sulfide durch Digestion mit Schwefelammon, filtrirt vom Schwefelkupfer, scheidet im Filtrat Schwefelantimon neben Schwefel mit Säure ab, bringt das Gemisch auf ein gewogenes Filter und ermittelt in aliquotem Theil durch Glühen im Kohlensäurestrom den wirklichen Gehalt an Antimontrisulfid. Die Untersuchung der ursprünglichen salpetersauren Lösung erfolgt in gewöhnlicher Weise. Selbstverständlich können die im Rückstande gefundenen Mengen von Blei und Kupfer mit den in der Lösung vorhandenen Hauptmengen vereinigt und gemeinsam bestimmt werden. (Mittheil. technol. Gew.-Mus., Wien *1898*. 8, 334.) *w*

Zur pyrognostischen Erkennung des Wismuths.

Von E. Pollacci.

Wird eine auch sehr kleine Menge metallischen Wismuths oder einer Wismuthverbindung mit Brom benetzt und dann mit dem Platindraht in den unteren Theil der Flamme eines Bunsenbrenners gebracht, so nimmt die Flamme eine schöne grüne Farbe an, die derjenigen der Kupfer-, Bor- oder Thalliumverbindungen gleicht. Anstatt des Broms kann auch concentrirte Salzsäure angewendet werden. Diese in den Lehrbüchern nicht aufgeführte Färbung kann in der Analyse benutzt werden. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 1. Vol., 393.) *ζ*

Zur Bestimmung des Schwefels in Kohle.

Von G. L. Heath.

Verf. hat die bekannten Methoden einer vergleichenden Prüfung unterworfen und kommt zu dem Ergebnisse, dass für praktische Zwecke, wo schnelles Arbeiten nöthig ist, die Verfahren von Eschka und von Hundeshagen[10]), bei denen einfaches Erhitzen bei niedriger Temperatur stattfindet, allen Verfahren vorzuziehen sind, welche eine vollständige Schmelzung mit nachfolgender Lösung der Kieselsäure erfordern. Die beiden Methoden liefern übereinstimmende genaue Resultate, wenn man darauf achtet, dass bei der Analyse weicherer Kohlen, besonders Braunkohlen, die Probe gut gemahlen, sorgfältig mit den Reagentien gemischt und während des Glühens in einer offenen Schale gerührt wird. Zeigt das Aussehen der Asche, dass die Kohle mehr (über 3 Proc.) Schwefel als Pyrite enthält, so ist das Kochen und Waschen längere Zeit fortzusetzen, und die gewaschenen Rückstände sind schliesslich in Säure zu lösen und qualitativ zu prüfen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 630.) *w*

[10]) Chem.-Ztg. *1892*. 16, 1070.

Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

Von Ch. Marie.

Das Verfahren, dessen Princip bereits mitgetheilt ist[11]), besteht darin, dass man die Substanz in einigen ccm conc. Salpetersäure löst, die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und fein gepulvertes Kaliumpermanganat einträgt. Dasselbe verschwindet anfangs sofort, worauf braunes Manganoxyd gefällt wird; man giebt Permanganat zu, bis dasselbe nur noch sehr langsam entfärbt wird, wozu in der Regel das 3—4-fache Gewicht der Substanzprobe erforderlich ist. Nach erfolgter Oxydation löst man das Manganoxyd durch Zusatz einiger Tropfen Natriumnitritlösung, fällt, sobald die Lösung klar geworden ist, mit Ammonmolybdat und bestimmt die Phosphorsäure, wie üblich, als Magnesiumpyrophosphat oder durch Titriren mit Uran. Das Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate und ist besonders zu empfehlen, wenn die Substanzmenge für den Einschluss in Röhren nicht ausreicht. (Rev. Phys. Chim. *1898*. 2, 376.) *w*

Kjeldahl's Zuckerbestimmung.

Von Bruhns.

In Fortsetzung dieser seiner sehr gründlichen und genauen Arbeit zeigt Verf., dass Kjeldahl's Vorschlag, 20 Minuten im (nicht am) kochenden Wasserbade zu erhitzen, keinerlei Vorzüge bietet und nur erschwerend und hemmend wirkt, namentlich wenn viele Analysen zugleich zu machen sind. Die Anwendung einer an Alkali reicheren Kupferlösung ist unnöthig, ja nachtheilig (Wirkung auf den Rohrzucker!), um so mehr als bei Soxhlet's Lösung selbst die letzten Zuckerreste immer noch mindestens 85 Proc. des ursprünglichen Alkalis vorfinden. Das Asbestfilter, das stets zu Verlusten und zu niemals genauen Correcturen Anlass giebt, ist zu verwerfen (ebenso Gooch's Tiegel), und man benutzt geeignete gute Papierfilter, die unter den Bedingungen der Analyse höchstens 2 mg CuO (= 1,6 mg Cu), und abzüglich des Kieselsäuregehaltes des Wassers sogar nur 1,1 mg Cu absorbiren, ferner auch die directe Reduction des Oxyduls mittelst Methyl- oder Aethylalkohol ermöglichen. Die Aufbewahrung der fertigen Soxhlet'schen Seignettesalz-Natronlauge ist (reine Materialien vorausgesetzt) völlig unbedenklich; die sog. Selbstreduction frisch bereiteter Kupferlösung ergiebt bei 2 Minuten Kochzeit höchstens 0,8 mg Cu (die älterer Lösung jedoch mehr, z. B. 24 Stunden alter schon 3,1 mg); Lösungen, die Kohlensäure angezogen haben, scheiden auf 1 Th. Zucker mehr Kupfer aus und können so Täuschungen veranlassen. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 6, 834.) λ

Zur Kjeldahl'schen Zuckerbestimmung.

Von Bruhns.

Beim Kjeldahl'schen Verfahren tritt die durch den Rohrzucker bedingte Kupferausscheidung viel schärfer hervor als beim Soxhlet'schen, derart, dass (ceteris paribus) 200 mg bei Kjeldahl den 44 mg bei Soxhlet gegenüber stehen! Die Ursache liegt in der längeren Kochdauer und in der höheren Alkalität der Lösung, also in zwei Umständen, die bei Anwesenheit von Rohrzucker sehr bedenkliche Folgen haben, die jedoch Kjeldahl anscheinend vollkommen übersehen hat. In Folge dessen giebt seine Methode (wie auch schon Röhrig wahrnahm) in Gegenwart von Rohrzucker, also bei der Analyse zahlloser Nahrungs- und Genussmittel, ganz falsche Resultate und ist deshalb für alle derartigen Fälle vorerst unbrauchbar; um den Einfluss des Rohrzuckers festzustellen und zu eliminiren, würden erst neue, sehr eingehende Arbeiten nöthig sein, und es verbietet sich jedenfalls vorerst, das Kjeldahl'sche Verfahren, wie vorgeschlagen, als amtliche Methode vorzuschreiben. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 6, 817, 895.) λ

Das Reductionsvermögen des Rohrzuckers.

Von Bruhns.

Der Herzfeld'schen Tabelle zur Invertzucker-Bestimmung neben Rohrzucker ist bekanntlich eine Handelsraffinade zu Grunde gelegt, die schon selbst 37 mg Cu ergab; auf Grund seiner Versuche (die jedoch noch vermehrt und fortgesetzt werden sollen) gewann Verf. den Eindruck, dass dieses Reductionsvermögen keiner Verunreinigung des Rohrzuckers zuzuschreiben ist, sondern diesem selbst; er sieht diese Ansicht dadurch bestärkt, dass dasselbe beim Kochen mit Alkali nicht alsbald erschöpft wird, sondern dass bei längerem Kochen fortdauernd mehr Kupferoxydul zu erhalten ist, was auf langsamer Zersetzung des Zuckers durch das Alkali beruhen muss. Es geben z. B. bei 2 Minuten Kochdauer 10 g Zucker 44 mg Cu; bei 15 Minuten 2, 5 u. 10 g: 110, 188 u. 194 mg Cu; bei 30 Min. 2, 5 u. 10 g: 207, 283, 300 mg Cu; bei 45 Min. 2, 5 u. 10 g: 271, 377, 394 mg Cu. (Die Selbstreduction der Kupferlösung ergab bei 2, 5, 30 u. 45 Min.: 2,4, 12, 16, 26 mg Cu). — Beim Ge-

[11]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 563

brauche der Herzfeld'schen Tabelle in Gegenwart sog. Bodenbender'scher Substanz ist, nach der Kochung mit Natronlauge, zur Differenzzahl die Reductionszahl des Rohrzuckers zuzuzählen, welche Verf. für feinste Raffinade zu 44 mg findet. (Centralbl. Zuckerind. *1898.* 16, 856.)

Ref. kann den Schluss des Verf., „Rohrzucker sei in analytischem Sinne zu den reducirenden Zuckerarten zu zählen", noch nicht genügend begründet finden und glaubt die in Aussicht gestellten weiteren Beweise abwarten zu sollen. λ

Krystallzucker-Bestimmung in Füllmassen.

Von Pellet.

Entgegen den Einwendungen Lallemant's hält Pellet sein auf Anwendung der Laboratoriums-Centrifuge gegründetes Verfahren für sicherer und zuverlässiger als das von jenem empfohlene. (Bull. Ass. Chim. *1898.* 16, 20.) λ

Zinkstaub bei der Analyse von Melassen etc.

Von Diamant.

Verf. glaubt, Stift habe nur deshalb schlechte Resultate erhalten, weil er keinen genügend feinen Zinkstaub anwandte. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 338.)

Stift[12]) *widerlegt diese Vermuthung und hält seine Verurtheilung der Diamant-schen Angaben durchaus aufrecht.* λ

Bestimmung der Reinheitsquotienten.

Von Molenda.

Verf. glaubt, dass die sogn. Verdünnungs-Methode, wenn man nur bis etwa 60° Brix verdünnt und die Contraction berücksichtigt, für die Zwecke der Praxis am geeignetsten und genügend genau ist; die Weisberg'schen Coëfficienten sind jedenfalls nicht allgemein richtig. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 323.) λ

Pentosen-Bestimmung.

Von Grégoire und Carpiaux.

Das von den Verf. angegebene Verfahren beruht darauf, das Furfurol mittelst Phenylhydrazin zu fällen und dessen Ueberschuss dadurch zu bestimmen, dass man mit Kupfersulfat zersetzt und den entwickelten Stickstoff misst; bei Einhaltung der (ziemlich umständlichen) Vorsichtsmaassregeln erhält man sehr gute Resultate. (Bull. Ass. Belge Chim. *1898.* 12, 143.) λ

Prüfung der rohen Carbolsäure.

Von C. E. Smith.

Für die Werthbestimmung der rohen Carbolsäure eignet sich nach dem Verf. am besten die Brommethode, welche auch gestattet, das ungefähre Verhältniss von Phenol und Kresolen zu ermitteln. Das Tribromphenol scheidet sich als sehr voluminöser, weisser, flockiger Niederschlag aus, der die Flüssigkeit völlig klar lässt, während die Tribromkresole z. Th. suspendirt bleiben, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen erhält, und z. Th. sich in Form kleiner, bräunlich-gelber Kügelchen ausscheiden, die nur wenig Raum einnehmen. Man kann so aus dem Ansehen des Niederschlages leicht erkennen, ob die Probe vorwiegend Kresole oder Phenol enthält, und, wenn man Controlversuche mit Mischungen bekannter Mengen Phenol und Kresol anstellt, annähernd die relativen Mengen derselben in der zu prüfenden rohen Carbolsäure bestimmen. Zur Prüfung selbst giebt man 1 g der Probe in eine nahezu mit Wasser gefüllte 100 ccm-Flasche, schüttelt einige Minuten kräftig, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zu 2 ccm der, wenn nöthig, filtrirten Lösung giebt man in einer 100 ccm-Flasche 10 ccm Wasser, 12 ccm $\frac{n}{10}$-Bromlösung und 2 ccm Salzsäure, schliesst sofort mittelst Glasstopfens und schüttelt gelegentlich während $^1/_2$ Stunde. Sodann fügt man 2 ccm eingestellter Jodkaliumlösung hinzu, schliesst schnell wieder, schüttelt kräftig und titrirt hierauf mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung auf farblos. Enthielt die Probe reichlich Kresole, so wird die Lösung nach kurzem Stehen wieder gelb. Man schüttelt daher nach jedem Zusatze von Thiosulfat und giebt von letzterem zu, bis die Lösung auch nach längerem Schütteln farblos bleibt. Die erforderliche Anzahl ccm giebt, von 12 subtrahirt, die Anzahl ccm der $\frac{n}{10}$-Bromlösung, welche von 0,02 g der Probe verbraucht wird. Zur Berechnung des Resultates dient folgende kleine Tabelle, die das Volumen der $\frac{n}{10}$-Bromlösung angiebt, welche 0,02 g von Proben mit 85 Proc. Phenol und Kresole in verschiedenen Verhältnissen und 10 Proc. Theeröle erfordern:

Hauptsächlich Phenol . . .	11,00 ccm
Phenol $^3/_4$, Kresol $^1/_4$ . . .	10,65 „
„ $^1/_2$, „ $^1/_2$ . . .	10,30 „
„ $^1/_4$, „ $^3/_4$ . . .	9,95 „
Hauptsächlich Kresol . . .	9,60 „

Zeigt beispielsweise das Aussehen des Niederschlages an, dass Phenol und Kresole zu gleichen Theilen vorhanden sind, und wurden 10,7 ccm Bromlösung verbraucht, so enthielt die Probe $\frac{10,7 . 85}{10,3} = 88$ Proc. Phenol und Kresol. (Amer. Journ. Pharm. *1898.* 70, 369.) *w*

Ueber die Entnahme von Proben zur Analyse.

Von V. Boegh.

Verf. bespricht die auf der internationalen Conferenz der Gerbereichemiker in London 1897 gefassten Beschlüsse betr. Entnahme von Proben der Gerbmaterialien zur Analyse. Die Beschlüsse lauten: 1. Flüssige Extracte: „Zur Probeentnahme werden mindestens 5 Proc. der Fässer nach Nummern mit möglichst grossem Abstande unter einander gewählt. Von jedem dieser Fässer wird der Boden entfernt und der Inhalt sorgfältig mit Hülfe eines Umrührers gemischt, wobei dafür gesorgt wird, dass der Satz am Boden oder den Wänden des Fasses gründlich in die Masse eingerührt wird. Alle Proben sind unter Aufsicht einer verantwortlichen Person zu entnehmen." 2. Feste Extracte einschliesslich Gambir: „Von Gambir und teigförmigen Extracten entnimmt man Proben von nicht weniger als 5 Proc. der Blöcke mit Hülfe eines röhrenförmigen Probenehmers, der an 7 Stellen durch den ganzen Block hindurch geführt wird. Feste Extracte werden zertrümmert und eine Anzahl Stücke von dem inneren und äusseren Theile der Blöcke, gross genug, um die Partie im vollsten Maasse zu repräsentiren, entnommen. In beiden Fällen werden die Proben rasch gemischt und sofort in ein luftdicht verschlossenes Glas oder Dose gebracht, versiegelt und markirt." 3. Sämmtliche natürlich vorkommenden Gerbmaterialien: „Von Valonea, Algaro billa und allen anderen Gerbmaterialien, welche Staub oder Fasern enthalten, werden Proben, soweit als möglich, in der Weise entnommen, dass mindestens 5 Proc. der Säcke lagenweise über einander auf eine glatte Dielenfläche ausgeschüttet und daraus mehrere Proben senkrecht von oben nach unten bis zum Boden genommen werden. Wo sich dies nicht ausführen lässt, sind die Proben aus der Mitte einer genügenden Anzahl Säcke zu nehmen. Während Valonea und die meisten anderen Materialien in vermahlenem Zustande an den Chemiker gesandt werden können, ist es bei Dividivi, Algarobilla und anderen faserigen Stoffen vorzuziehen, sie unvermahlen zu versenden. Von Rinden in langen Stücken und anderen Materialien in Bündeln werden Proben in der Weise entnommen, dass man aus der Mitte von 3 Proc. der Bündel mit einer Säge einen schmalen Querschnitt ausschneidet." (D. Gerber-Ztg. *1898.* 41, 99.) *π*

Anwendung einer mikrobiologischen Reaction zur Erkennung des Arsens in Theerfarbstoffen.

Von G. Morpurgo und A. Brunner.

Die von B. Gosio vorgeschlagene[13]) Methode wird vom Verf., wie folgt, modificirt. Ein auf einem Glasstäbchen befestigtes Kartoffelstückchen wurde in ein ziemlich grosses Reagensrohr eingeführt, durch Erhitzen auf 180° sterilisirt, nach dem Erkalten mit Spuren von Penicillium glaucum besäet, dann während 12 Stunden in einem auf 36° erwärmten Thermostaten gehalten. In ein gleiches Rohr wurde eine Mischung des zu untersuchenden Theerfarbstoffes mit Weinstein eingeführt und sterilisirt. Endlich wurde das Kartoffelstückchen mit dem entwickelten Penicillium in das zweite Rohr und in Berührung mit dem Farbstoffe gebracht, und das Rohr noch im Thermostaten auf 36° erwärmt. Bei 1 cg Arsentrioxyd enthaltenden Farbstoffen wurde schon nach 4 Stunden, bei einem Gehalte von 1 mg erst nach 24 Stunden ein Knoblauchgeruch bemerkbar. Der Zusatz des Weinsteins, der schwach sauren Reaction wegen, ist nützlich, um die Entwickelung des Penicilliums zu beschleunigen, besonders bei der Anwesenheit basischer Farbstoffe. Durch diese Methode wurde Arsen erkannt, auch wenn diejenige von A. Orthmann[14]) keine befriedigenden Resultate gab. (Giorn. di Farm. di Trieste *1898.* 3, 194.) ζ

Beiträge zur forensischen Chemie.

Von H. Melzer.

Des Verf. Nachweis von Phenol und Bittermandelöl gründet sich darauf, dass Phenol und Aldehyde beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln harzartige Producte liefern, welche sich in Alkalien mit violettblauer Farbe lösen. Zum Nachweise von Phenol in gerichtlichen Fällen wird 1 ccm des betreffenden Destillates mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure und mit 1—2 Tropfen Benzaldehyd versetzt und 1 mal aufgekocht. Nach dem Erkalten fügt man 10 ccm Wasser und 20-proc. Kalilauge bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit hinzu. Phenol giebt sich durch die erwähnte, schön violettblaue Färbung zu erkennen. Der Farbstoff kann der angesäuerten Lösung mit Aether entzogen werden. Lässt man die ätherische Lösung verdunsten und nimmt den Rückstand mit Wasser und Alkohol auf, so rufen Alkalien die blaue Färbung hervor, während dieselbe durch Säurezusatz wieder verschwindet. Soll Benzaldehyd nachgewiesen werden, so setzt man einige Tropfen Phenol zu der zu prüfenden Flüssigkeit und verfährt, wie oben beschrieben wurde. Nach obigem Verfahren lassen sich noch 0,0005 g Phenol nachweisen.

Zum Nachweise von Schwefelkohlenstoff wird derselbe zunächst in Xanthogensäure, und diese mit Alkyljodiden in Dithiocarbonsäureester übergeführt. Wird letzterer mit Ammoniak behandelt, so bilden sich Mercaptan und Thiocarbaminsäureester, welcher durch alkoholische Kalilauge in Rhodankalium und Alkohol zerlegt wird:

$$1.\ CS_2 + C_2H_5OH + KOH = CS{<}^{OC_2H_5}_{SK} + H_2O.$$

$$2.\ CS{<}^{OC_2H_5}_{SK} + JC_2H_5 = JK + CS{<}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}.$$

$$3.\ CS{<}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5} + NH_3 = CS{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} + C_2H_5SH.$$

$$4.\ CS{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} + KOH = CNSK + C_2H_5OH + H_2O.$$

Die Ausführung ist folgende: 1 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt

[12]) Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 340.

[13]) Hygien. Rundsch. *1897*, No. 24.

[14]) Giorn. di Farm. di Trieste *1898.* 3, 65.

man mit alkoholischer Kalilauge, fügt zu der Flüssigkeit, welche das abgeschiedene xanthogensaure Kalium enthält, 10 Tropfen Jodäthyl und kocht $^1/_4$—$^1/_2$ Min. Nach dem Erkalten werden ca. 2 ccm Ammoniak hinzugegeben und abermals aufgekocht. Beim Erkalten macht sich der widerliche Geruch von Aethylmercaptan deutlich bemerkbar, der nach dem Abstumpfen des Ammoniaks noch mehr hervortritt. Mittelst dieser Reaction lassen sich noch 1—2 mg Schwefelkohlenstoff nachweisen. Um den Schwefelkohlenstoff als Rhodankalium nachzuweisen, wird das nach obiger Arbeitsweise erhaltene Gemisch von Mercaptan und Thiocarbaminsäureester mit alkoholischer Kalilauge kräftig gekocht und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt; auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung erhält man die für Rhodanverbindungen charakteristische Rothfärbung. 0,01 g Schwefelkohlenstoff geben noch eine sehr deutliche Reaction. Ein zweites Verfahren, Schwefelkohlenstoff in Rhodankalium überzuführen, besteht darin, dass der Schwefelkohlenstoff über glühendes Cyankalium geleitet wird. Der hierzu verwendete Apparat, aus welchem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt wird, besteht aus zwei kleinen Waschflaschen, von denen die eine zur Aufnahme des schwefelkohlenstoffhaltigen Materiales dient, die zweite mit Bleiessig beschickt wird, aus einem Chlorcalciumrohre und einem ca. 1 m langen und 10 mm weiten Verbrennungsrohre, in welches man einige g gepulvertes Cyankalium bringt. Ist alle Luft aus dem Apparate entfernt, so stellt man die Kohlensäurezufuhr ab und erhitzt das Cyankalium bis zum Schmelzen. Jetzt giebt man das schwefelkohlenstoffhaltige Destillat in das leere Waschfläschchen und leitet einen langsamen Kohlensäurestrom, welcher den Schwefelkohlenstoff in das Verbrennungsrohr fortführt, durch den Apparat. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lässt man das Cyankalium erkalten, unterbricht den Kohlensäurestrom, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und erhält nach Uebersättigung mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid die Rhodanreaction. Dieser Nachweis gelingt noch bei Gegenwart von 0,005 g Schwefelkohlenstoff und ist auch geeignet, Schwefelkohlenstoff in der Luft nachzuweisen. Hierbei wurde die Luft, in welcher Schwefelkohlenstoff enthalten war, stark mit Kohlensäure vermischt und dieses Gasgemenge über geschmolzenes Cyankalium geleitet. Bei dieser Bestimmungsweise von Schwefelkohlenstoff sind selbstverständlich auch andere flüchtige Schwefelverbindungen, welche durch Bleiessig nicht absorbirt werden, zu berücksichtigen.

Zur Identificirung von Pikrotoxin, Coniin und Nicotin können folgende Reactionen dienen: Lässt man zu einer Spur Pikrotoxin 1—2 Tropfen eines mit gleichem Volumen Alkohol verdünnten Benzaldehyds hinzufliessen, so tritt auf vorsichtigen Zusatz von einem Tropfen conc. Schwefelsäure deutliche Rothfärbung ein. Andere wasserentziehende Mittel wirken analog wie Schwefelsäure. Liegt eine grössere Menge Pikrotoxin vor, so treten prachtvolle, blaurothe Färbungen ein. Zur Unterscheidung des Coniins vom Nicotin dient das Verhalten des ersteren gegen Schwefelkohlenstoff und verdünnte Kupfersulfatlösung: Wird eine sehr verdünnte alkoholische Coniinlösung mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt und einige Minuten stehen gelassen, so tritt schon eine deutlich gelbe Färbung der Flüssigkeit ein. Fügt man jetzt einige Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 200) hinzu, so entsteht ein gelber bis brauner Niederschlag, bei sehr verdünnten Lösungen eine Gelb- bezw. Braunfärbung. Aehnliche Färbung ruft auch ganz verdünnte Eisenchloridlösung hervor. Die Grenze obiger Reaction liegt bei 0,2—0,5 mg des Alkaloids. Keine der coniinähnlichen Basen geben bei grossen Verdünnungsgraden solche Farbreaction. Ein charakteristisches Reagens für Nicotin ist das Epichlorhydrin. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nicotin, welche mit 2 ccm Epichlorhydrin vermischt wurde, so tritt schöne Rothfärbung ein. Bei stark verdünnten Lösungen muss das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden. Noch 0,00025 g Nicotin sind mittelst dieser Reaction nachweisbar. Keiner der nicotinähnlichen Körper zeigt in stark verdünnten Lösungen obige Reaction. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 345.) *st*

Ueber die gerichtlich-chemische Ausmittelung der pflanzlichen Gifte.

Von M. v. Senkowski.

Nach des Verf. Untersuchungen beruht die Trennung der Alkaloide von Proteïnverbindungen nach Kippenberger, d. h. unter Anwendung von Glyceringerbsäure, auf nicht ganz richtigen Voraussetzungen. Denn nicht nur Alkaloide, sondern auch Eiweisskörper, z. B. Peptone, bleiben in einer Glyceringerbsäure in Lösung, und letztere werden erst nach Verdünnung mit Wasser gefällt. Verf. empfiehlt nun bei der Prüfung von Leichentheilen auf Alkaloide eine Arbeitsweise, welche darauf beruht, dass die Alkaloide zunächst in Tannate übergeführt und diese in saurer Lösung mit Hautpulver zerlegt werden. Die Alkaloide sollen vollständig in Lösung übergehen, während Eiweisskörper im Niederschlage zurückbleiben. Bei der Ausführung werden ca. 100 g Leichentheile nach entsprechender Zerkleinerung mit derselben Menge Wasser übergossen, mit Weinsäure deutlich angesäuert und unter öfterem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Alsdann giesst man die wässerige Flüssigkeit ab, filtrirt dieselbe und versetzt mit so viel einer 10-proc. wässerigen Tanninlösung, bis eine filtrirte Probe mit Tannin keine Trübung mehr giebt. Von der Tanninlösung, welche möglichst frei von Gallussäure sein soll, werden auf 100 g Leichentheile gewöhnlich 10 bis 15 ccm verbraucht. Jetzt setzt man eine genügende Menge Hautpulver hinzu, lässt die Flüssigkeit unter Umrühren einige Stunden stehen und filtrirt hierauf. Ob die angewendete Menge Hautpulver hinreichend war, erkennt man daran, dass eine Probe des Filtrates durch Eiweisslösung (Gelatine) nicht mehr getrübt wird. Das Filtrat ist klar und beinahe farblos, da der Eiweisstannatniederschlag auch Farbstoffe mit niederreisst. Die Ausschüttelung der alkaloidhaltigen Lösung geschieht in der bekannten Weise. Probirt wurde obige Methode mit verschiedenen Alkaloiden und Glykosiden, und zwar mit solchen, deren Tannate am schwersten löslich sind. Bedingung des Gelingens ist nur, dass die Flüssigkeit, welche durch allenfalls eintretende Fäulniss alkalisch werden kann, immer sauer reagire, da sonst ein Theil des Alkaloids unlöslich auf dem Filter zurückbleiben könnte. Verf. hält die Anwendung des Hautpulvers auch bei der Gewinnung der Alkaloide für vortheilhaft, welche zunächst als Tannate gefällt werden. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 359.) *st*

Chinaalkaloidbestimmung.

Von H. Ekroos.

Zur Alkaloidbestimmung in der officinellen Chinarinde hat Verf. folgendes maassanalytische Verfahren ausgearbeitet. Als Indicator dient alkoholische Hämatoxylinlösung; zur Berechnung gezogen wird das Moleculargewicht 304, welches nach Keller für das Alkaloidgemisch als richtig innerhalb der Fehlergrenzen zu betrachten ist. — 12 g feingepulverte Chinarinde werden mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, sowie 10 ccm 10-proc. Natronlauge unter zeitweiligem kräftigen Durchschütteln 3 Stunden lang erschöpft. Dann wird die Mischung mit 10 ccm Wasser versetzt und darauf 100 g von der klaren Aetherlösung — 10 g Chinarinde entsprechend — in einem Scheidetrichter gewogen, mit 30 ccm $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure geschüttelt und der Aether hierauf noch 3 Mal mit je 20 ccm ausgewaschen. Der Säureüberschuss wird mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge zurücktitrirt. Sechs Bestimmungen ergaben zwischen 4,65 und 4,74 Proc. Alkaloidgehalt schwankende Resultate. (Arch. Pharm. *1898.* 236, 328.) *s*

Eine volumetrische Bestimmungsmethode des Opiums.

Von H. M. Gordin und A. B. Prescott.

Das Verfahren besteht darin, dass man die Opiumalkaloide durch Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Alkohol, Aether und Chloroform frei macht, das freie Narcotin, Papaverin, Codeïn und Thebaïn durch Percoliren mit Benzol entfernt und sodann das Morphin durch Percoliren mit Aceton (oder reinem, zwischen 128 und 132° C. siedendem Amylalkohol) aufnimmt, worin die Base hinreichend löslich ist. Das Aceton wird sodann verdampft, der Rückstand mit Kalkwasser aufgenommen, welches das Morphin vollständig löst und reinigt. Man filtrirt die Lösung, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das Morphin als Perjodid durch Titration in der von den Verf. bereits früher für Atropin angegebenen Weise. (Pharm. Arch. *1898.* 1, 121.) *w*

Untersuchung zweier Filtrirpapiermarken. Von A. Gawalowski. (Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 377.)

Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens. Von E. Ewers. (Apoth.-Ztg. *1898.* 13, 536.)

Darstellung einer absolut neutralen Lösung von Ammoniumcitrat. Von A. D. Cook. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 585.)

Prüfung tellurhaltiger Erze. Von Ch. H. Fulton. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 586.)

Ueber die Lindo-Gladding-Methode der Kalibestimmung. Von A. L. Winton und H. J. Wheeler. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 597.)

Dobiecki's Methode der Quotientenbestimmung. Von Molenda. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 331.)

Differenzen bei Rohzucker-Handelsanalysen. Von Gröger. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1898.* 27, 335.)

Aichung v. Messgeräthen. Von Sachs. (Bull. Ass. Belge Chim. *1898.* 12, 134.)

Graphische Analysen-Berechnung. Von De Walque. (Bull. Ass. Belge Chim. *1898.* 12, 136.)

Ueb. Kautschuk-Analyse. Von Lecoq. (Bull. Ass. Belge Chim. *1898.* 12, 138.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber eine angebliche Salpetrigsäure-Reaction eines Wasserleitungswassers.

Von A. Bömer.

In einem von einem Wasserwerke als salpetrigsäurehaltig bezeichneten Wasser trat mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure direct Blaufärbung, nach vorhergehender Filtration des Wassers jedoch keine Reaction ein. Die Ursache dieser scheinbaren Salpetrigsäure-Reaction waren in dem Wasser suspendirte Flöckchen von Manganoxyd bezw. Mangansuperoxyd, welche durch Wechselwirkung mit den Chloriden des Wassers und der zugesetzten Schwefelsäure aus dem Jodkalium Jod frei machten. Ein brauner bis schwarzer Beschlag an einem Stück Bleirohr, welches von obigem Wasserwerke stammte, bestand im Wesentlichen aus einem Gemische von Manganoxyd und Mangansuperoxyd, und dieser Beschlag rührte zweifelsohne von dem Mangan her, welches im Wasser

suspendirt war. Verf. ist jedoch zweifelhaft, ob das Mangan aus den Eisenrohren der Leitung oder dem Boden entstammte. (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. *1898.* 1, 401.)

Referent hatte schon wiederholt Gelegenheit, in „filtrirten" Wässern Unterfrankens Mangan nachweisen zu können; also dürfte das Mangan obigen Wassers ebenfalls schon im Grundwasser enthalten sein. Um bei der Prüfung von Wasser auf salpetrige Säure sicher zu sein, dürfte es sich empfehlen, das Wasser entsprechend wie bei der Prüfung auf Ammoniak mit reiner Sodalösung und Natronlauge zu versetzen, welche sicher das Mangan mit niederschlagen. st

Ueber die Entfärbung der Weine mittelst Mangansalzen.

Von P. Jacob.

Hugounenq hat unlängst[15]) auf ein neues, anscheinend vielfach ausgeübtes Verfahren der Entfärbung von Rothweinen mittelst Mangansalzen, besonders Kaliumpermanganat, aufmerksam gemacht. Verf. verwendete zum Entfärben des Weines auf 1000 Th. desselben 2 Th. Permanganat und 200 Th. Thierkohle. Der Wein wird mit dem Permanganat 5 Minuten geschüttelt, worauf man die Thierkohle zugiebt und sofort filtrirt. Er hat dann durchaus die schöne gelbe Farbe der Weissweine, wird aber allmälich farblos, jedenfalls in Folge noch andauernder Wirkung des Permanganats. Behandelt man dagegen den Wein nur wenige Minuten mit dem Permanganate und lässt dann sofort an Stelle der Behandlung mit Thierkohle eine Klärung mit Eiweiss folgen, so ist die erhaltene schön goldgelbe Färbung des Weines bleibend. Auch ist die Veränderung in der Zusammensetzung des Weines geringer als bei der Anwendung von Permanganat und Kohle. In letzterem Falle verschwand der Gehalt an Weinsäure von 0,92 g und der an Weinstein von 4,10 g vollständig, während der Gehalt an Glycerin scheinbar von 2,33 g auf 4,71 g wuchs. Dies findet Erklärung dadurch, dass die Weinsäure theilweise durch das Permanganat oxydirt wird unter Bildung von Ameisensäure ($C_4H_6O_6 + O_3 = 2\,CH_2O_2 + 2\,CO_2 + H_2O$), theilweise auch als Mangantartrat gefällt wird. Die in Alkohol und Aether lösliche Ameisensäure vergrössert scheinbar den Glyceringehalt, wenn derselbe nach Pasteur's Verfahren ermittelt wird. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér. 8, 163.) w

Ueber afrikanischen Muskatwein.

Von A. Bömer.

Nach des Verf. Untersuchungen zeigten drei afrikanische Muskatweine folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Spec. Gewicht	1,0386	1,0399	1,0426
Alkohol	12,19	13,36	12,81
Extract	14,98	15,71	16,21
Asche	0,153	0,156	0,179
Säure	0,386	0,387	0,355
Polarisation (200 mm)	—6,5°	—6,9°	—7,0°
Schwefelsäure (SO_3)	0,023	0,017	0,020
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,014	0,014	0,012
Gesammtschweflige Säure	0,0212	0,0159	0,0072
Freie schweflige Säure	0,0004	—	0,0003
Invertzucker	12,75	13,23	14,36
Kali	0,061	0,076	0,071
Flüchtige Säure	0,047	0,049	0,025
Glycerin	0,282	0,269	0,270

Auf den ersten Blick wird man diese Weine auf Grund des niedrigen Gehaltes an Mineralstoffen und Phosphorsäure, sowie des Alkohol-Glycerinverhältnisses als gezuckerte bezw. zum Mindesten als gespritete Producte halten; nichtsdestoweniger sind diese Süssweine, welche als Messweine Verwendung fanden, Naturproducte. Dieselben werden in einem Kloster in Algier aus südspanischen Trauben in der Weise bereitet, dass ein Theil der Trauben gekeltert und der Most vergohren wird. Hierauf destillirt man den Alkohol von dem vergohrenen Producte ab und vermischt ihn mit einem nur theilweise vergohrenen Moste. Das Bouquet dieser Süssweine ist ein ganz eigenthümliches; dasselbe erinnert etwas an das eines Kornbranntweines. (Ztschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 495.)

Ein Glück ist es zu nennen, dass unsere Literatur nicht allgemeiner von Weinproducenten studirt wird, sonst wäre es mit der Beurtheilung von unseren schönen Dessertweinen ganz und gar vorbei; denn jeder Süsswein, auch wenn er nie mit Trauben in Berührung kam, wäre dann wahrscheinlich auch durch Destillation hergestellt. st

Beobachtungen bei der Untersuchung von Butterschmalz- und von anderen Fettproben.

Von E. Spaeth.

Aus des Verf. Arbeit ist Folgendes hervorzuheben: Beim stärkeren Erhitzen bezw. Kochen von Butterschmalz, sowie von anderen Fetten beobachtet man ein Steigen der Verseifungszahl und der Refractometergrade; auch wird das Jodabsorptionsvermögen ein anderes, während die Reichert-Meissl'sche Zahl kaum eine Veränderung erleidet. Erhitzte Fette verhalten sich somit wie ranzige Fette. Bei letzteren wird jedoch die Verseifungszahl beim Erhitzen wieder niedriger, immer bleibt diese jedoch höher als bei normalen Fetten. Die Meissl'sche Zahl wurde durch Ranzigwerden von Fetten kaum beeinflusst. Bei Untersuchungen von Butterschmalz ist auf Grund der Thatsache, dass sowohl ranziges wie auch stark erhitztes Butterschmalz eine höhere Verseifungszahl zeigen, der Meissl'schen Probe der Vorzug zu geben. (Ztschr. f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 377.) st

[15]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 101.

Ueber Sitos.

Von E. Cappelletti.

Das Sitos wird aus glasigem Weizen (Triticum durum) in der Weise hergestellt, dass das Weizenkorn der Länge nach in 2 Theile gespalten und hierauf einem Enthülsungsverfahren unterworfen wird. In Folge der besonderen Bearbeitung hat das Sitos fast völlig sein Nährgewebe behalten und nur das äussere Hülsengewebe verloren. Nach der Analyse des Verf. besteht Sitos aus 14 Proc. Wasser, 11,67 Proc. stickstoffhaltigen Substanzen, 0,61 Proc. Fett, 1,12 Proc. Asche und 72,60 Proc. Kohlenhydraten + Rohfaser. Bei den Ausnützungsversuchen des Sitos im Vergleiche zu Reis und Maccaroni, sowie ähnlich den letzteren hergestellten Producten zeigte sich, dass die Stickstoffsubstanz der Maccaroni und ähnlicher Präparate (Nudeln) am besten und diejenige des Reis am schlechtesten ausgenützt wird. Der Stickstoffverlust beträgt bei Maccaroni 13,07 Proc., bei Sitos 21,26 Proc. und beim Reis sogar 30,7 Proc. Von Kohlenhydraten werden ebenfalls aus Maccaroni die grössten Mengen und am wenigsten von Sitos aufgenommen, während Reis sich nahezu wie Maccaroni verhält. Der Vorzug des Sitos vor Reis und Maccaroni besteht jedoch darin, dass ersteres auch im gekochten Zustande versandt werden kann und noch einige Zeit nach dem Kochen genussfähig bleibt. (Ztschr. f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 384.) st

Untersuchung einiger billiger Sorten des schwarzen chinesischen Thees.

Von J. Zolcinski.

Verf. erhielt bei der Untersuchung von 20 Sorten schwarzem Thee, dessen Reinheit makro- u. mikroskopisch festgestellt wurde, folgende Zahlen:

	Wassergehalt	Gesammt-Stickstoff	Stickstoff in Form von Eiweiss- und Amidokörpern	Theïn	Asche	In Wasser lösliche Stoffe
Maximum	11,57	4,12	3,78	2,06	6,78	31,17
Minimum	9,96	3,76	3,37	1,14	4,79	28,13

(Ztschr. anal. Chem. *1898.* 37, 365.) st

Studien über die Producte der Kaffeeröstung.

Von H. Jaeckle.

Aus des Verf. Arbeit, bei welcher 35 l des beim Rösten des Kaffees im Grossbetriebe als Abfallproduct erhaltenen Condensates als Ausgangsmaterial dienten, ist Folgendes hervorzuheben: Aus dem Röstproducte, einer braungelben, in ihrem Geruche an frisch gebrannten Kaffee erinnernden Flüssigkeit von stark saurer Reaction und von kräftig reducirender Wirkung wurden Aceton, Furfurol, Coffeïn, Ammoniak, Trimethylamin, Ameisensäure, Essigsäure isolirt, und zwar fanden sich in beträchtlicheren Mengen nur Essigsäure, Furfurol und Coffeïn. Es können daher die übrigen, im Röstcondensate beobachteten Körper als nebensächliche Röstproducte betrachtet werden. Entgegen der Ansicht Bernheimer's konnte der als „Caffeol" (methylirtes Saligenin) bezeichnete Körper in den Röstproducten nicht nachgewiesen werden. Man kann daher auf Grund obiger Resultate wohl sagen, dass die Geruchs- und Geschmackswirkung des gerösteten Kaffees durch verschiedene Körper, darunter nicht am wenigsten durch das sich bildende Furfurol, bedingt ist. Durch den nicht unbeträchtlichen Coffeïngehalt des Röstcondensates erhält man ferner Aufschluss über den schon früher beobachteten Verlust des Coffeïns beim Rösten des Kaffees. (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. *1898.* 1, 457.) st

Untersuchungen über Nährpräparate.

Von C. Posner.

Verf. hat sein Verfahren zur Untersuchung organotherapeutischer Präparate durch mikrochemische Untersuchung mittelst der Ehrlich-Biondi'schen Dreifarbenmischung auf Nährpräparate übertragen. Bei Untersuchung von Mehl nach dieser Methode färben sich die Eiweissbestandtheile in vorstechend grünem Farbenton, der bei Weizen mit etwas Roth gemischt, bei Roggen fast rein, bei Hafer viel bunter ist. Die Färbung ist um so intensiver, je mehr Schalenbestandtheile das Mehl enthält; reiner Weizenkleber färbt sich roth. Durch diese Differenz ist es ebenso in künstlichen Nährpräparaten erkennbar, inwieweit das Eiweiss frei liegt oder noch an zellige Elemente gebunden ist. Vervollständigen lässt sich das so gewonnene Bild durch die Jodfärbung der Stärke und Osmirung des Fettes. Reine lösliche Eiweisspräparate müssen erst in unlösliche Verbindungen übergeführt werden. Hierbei ist die Art des Fällungsmittels wegen des Einflusses auf die Färbung nicht gleichgültig. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint sich am besten Sublimatalkohol zu eignen. Die unlöslichen Präparate nehmen die Färbung glatt an. Tropon färbt sich schön roth, während gewöhnliches Fleischmehl in Folge des Hämoglobingehaltes braunrothe Färbung zeigt. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 659.) sp

Ueber die Vorgänge beim Ranzigwerden und den Einfluss des Rahmpasteurisirens auf die Haltbarkeit der Butter. Von Hugo Schmidt. (Ztschr. Hygiene *1898.* 28, 163.)

Ueber Weizen- und Roggenbrot. Von H. Poda. (Ztschr. für Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 472.)

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