Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. November 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 95.) No. 34. 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.

Einfache Versuche zur Wärmewirkung der Elektricität.

Von O. Ohmann.

Um Eisenpulver mit der Leydener Flasche zur Entzündung zu bringen, lässt Verf. dasselbe von einem Hufeisenmagneten festhalten, der zur Schonung vor dem Eintauchen in das Pulver mit Asbestpapier, welches man mit Asbestfäden oder Draht befestigt, umhüllt werden kann. Noch lebhafter ist die Wirkung bei Anwendung eines Gemisches von Eisenpulver (6 Th.) mit chlorsaurem Kalium (1 Th.), welches ebenso stark angezogen wird. — Zur Entzündung des Aethers mittelst der Leydener Flasche bedient sich Verf. anstatt des bekannten Apparates mit Trichter und Kette eines in einen horizontal eingespannten Draht eingesteckten, mit Aether getränkten Bausches von Asbestwatte, oder er legt in ein halb mit Aether gefülltes Porzellanschälchen einen etwa 1 cm breiten Streifen lockere und ausgeglühte Asbestpappe, so dass derselbe noch 1—2 cm über den Rand des Schälchens hinausragt und bewirkt die Entzündung am überragenden Ende. — Macht man eine alte Feile durch ein paar Striche gegen das Feilenende mit einem Pol eines stärkeren Hufeisenmagneten magnetisch, taucht man sie darauf in das eben angegebene Gemisch von Eisenpulver und chlorsaurem Kali und schaltet sie alsdann in den Stromkreis einer Tauchbatterie von 6 Elementen (den einen Pol, fest verbunden mit dem anderen Pole, streiche man gegen das Ende der Feile), so tritt schnell und sicher Entzündung des Eisenpulvers ein. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1898.* 11, 135.) η

Zum Einleiten chemischer Processe mittelst glühenden Metalls.

Von O. Ohmann.

Frühere Mittheilungen ergänzend[1]) führt Verf. als weiteren festen Körper, der sich mit einer glühenden Stricknadel entzünden lässt, noch das Magnesiumpulver in feinster Form (Magnesiumstaub der elektrochemischen Werke in Bitterfeld) an. — Chlorknallgas lässt sich entzünden, wenn man nach der üblichen Mischung in den beiden Cylindern beide an einander liegend aufrecht stellt und den oberen bei Annäherung der glühenden Stricknadel ein wenig abhebt. — Ebenso kann man mit einem Gemische von Wasserstoff und Luft verfahren. Waren beide Gase und Cylinder von vornherein trocken, so kann der Versuch zugleich zur Demonstration der Bildung von Wasser dienen, indem beide Cylinder durch niedergeschlagenen Wasserdampf trüb werden. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1898.* 11, 136.) η

Ueber Aufstellung und Betrieb von Accumulatoren für den Schulgebrauch. Von Fr. C. G. Müller. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1898.* 11, 124.)

Die Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente. Von W. Crookes. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 18, 72.)

Weitere Versuche über die Absorption der Röntgenstrahlen durch chemische Verbindungen. Von J. H. Gladstone und Walter Hibbert. (Chem. News *1898.* 78, 199.)

Einige Untersuchungen über die thermischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten. Von S. Young. (Chem. News *1898.* 78, 200.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber Ogier's Schwefeloxychlorid.

Von J. Knoll.

J. Ogier[2]) beschrieb vor mehreren Jahren ein neues Oxychlorid des Schwefels von der Zusammensetzung S_2OCl_4, welches er durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Einfach-Chlorschwefel S_2Cl_2 und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf 250° oder auch, jedoch schwieriger, durch Erhitzen von Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 mit Thionylchlorid $SOCl_2$ erhielt. Die Verbindung stellte eine tiefroth gefärbte, bei 60° siedende Flüssigkeit dar, welche die Dampfdichte 3,8 zeigte, also nur die Hälfte derjenigen Dichte, welche sich aus der Formel S_2OCl_4 berechnet. Auf Veranlassung von Prof. Michaelis, der schon früher die Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Ogier'sche Verbindung keine einheitliche Substanz darstelle, hat nun Verf. dieselbe einer erneuten Prüfung unterzogen und festgestellt, dass das Chlorid Ogier's in der That aus einem Gemische von Zweifach-Chlorschwefel SCl_2, Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 und Thionylchlorid $SOCl_2$ in wechselnden Mengen besteht. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2183.) β

Die wahre Natur des Yttriums.

Von G. Urbain.

Im Anschlusse an die neueren Arbeiten von Schützenberger und Boudouard bespricht Verf. die über diesen Gegenstand von den verschiedenen Autoren aufgestellten Ansichten und kommt schliesslich zu folgendem Ergebnisse: Da man das Yttrium vom Atomgewichte 89 nicht hat spalten können in Erden von beträchtlich höherem und in Erden von geringerem Atomgewichte, so ist nach dem augenblicklichen Stande der Wissenschaften kein plausibler und wirklich wissenschaftlicher Grund vorhanden, aus welchem man das Yttrium als ein complexes Gemisch betrachten könnte. (Rev. Phys. Chim. *1898.* 2, 433.) γ

Ueber Wismuthoxydul. (II. Mittheilung.[3])

Von L. Vanino und F. Treubert.

Die vorliegende Mittheilung bringt den eingehenden experimentellen Beweis dafür, dass man das schon von Berzelius in seinen Jahresberichten öfter erwähnte Wismuthoxydul auch auf nassem Wege nicht darzustellen vermag. Der Process, der bei der Einwirkung einer Lösung von alkalischem Zinnchlorür in Natronlauge auf Wismuthsalze sich abspielt, entspricht einfach der Gleichung $Bi_2O_3 + 3\,Sn{<}^{ONa}_{ONa} = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3$ und nicht der bisher angenommenen $Bi_2O_3 + Sn(ONa)_2 = 2\,BiO + Na_2SnO_3$. Auch bei den übrigen Reductionsmitteln, wie unterphosphorige Säure, hydroschweflige Säure, Formaldehyd, welche zum Theil mit überraschender Leichtigkeit auf Wismuthsalze einwirken, konnten die Verf. ebenso wenig die Bildung von Oxydul wahrnehmen; die Reduction ging hierbei unter den verschiedenartigsten Bedingungen stets bis zum tief schwarz gefärbten Metall. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2267.) β

Schmelzpunkt des Aluminiums.

Von R. J. Roman.

Ueber die genaue Höhe des Schmelzpunktes von Aluminium gehen die Ansichten noch immer aus einander. Verf. giebt denselben für reines Handelsmetall, mit 1—1½ Proc. anderen Beimengungen, an der Hand langjähriger Erfahrung bestimmt zu 626° C. an. Hierdurch wird die Bestimmung von Roberts-Austen bestätigt, ebenso die von Violle (1879) zu 625°. Heycock und Neville fanden 655°, was sich der von Clark als richtig angenommenen Zahl sehr nähert. (Engineering *1898.* 65, 75.) nn

Einwirkung von Wasser u. Salzlösungen auf metallisches Eisen.

Von Robert Meldrum.

Verf. stellte eine Reihe von Versuchen an, um festzustellen, ob die Oxydation von reinem Eisen in chemisch und biologisch reinem Wasser stattfindet, und ob die allgemeine Regel, dass Eisen durch alkalische Lösungen nicht angegriffen wird, richtig ist. Die Versuche wurden in verschlossenen, bleifreien Flaschen ausgeführt. Das destillirte Wasser wurde frisch bereitet, und während der Beobachtungszeit wurden die Versuchsgefässe frei dem Lichte ausgesetzt. Zu jedem Versuche wurden 6 Fuss polirter Klavierdraht im Gewichte von 4,11 g benutzt, wobei derselbe aufgerollt und gänzlich eingetaucht wurde. Aus diesen (14) Versuchen ist zu ersehen, dass die Oxydation des Eisens in Abwesenheit von Bakterien oder anderen Lebewesen, von NH_3 und CO_2 stattfindet. Im günstigsten Versuche muss freier Sauerstoff und Stickstoff im Wasser vorhanden gewesen sein, aber in sehr geringem Umfange; es ist daher noch eine offene Frage, ob es das Wasser oder der gelöste Sauerstoff ist, welche auf das Metall einwirken. — Bei einer weiteren Reihe von Versuchen wurde der Draht in Salzlösungen getaucht, wobei die Flaschen zur Hälfte mit der Flüssigkeit angefüllt waren. Die Substanzen waren rein und alle gegen Phenolphthaleïn alkalisch, mit Ausnahme des sauren Natrium- und Kaliumphosphates. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass alle alkalischen Salze die Oxydation des Eisens nicht verhindern. Auffällig ist, dass das Natriumperoxyd keine Einwirkung hat, während Kaliumcarbonat eine solche in hohem Maasse zeigte. Hieraus folgert Verf., dass alkalische Kaliumsalze auf Eisen in höherem Grade einwirken als Natriumsalze. Die Bicarbonate wurden

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 13. [2]) Compt. rend. *1882.* 94, 446.

[3]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 166. D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1113.

sehr schnell zersetzt unter Bildung reichlicher weisser Niederschläge, die theilweise in gelb übergingen. (Chem. News *1898*. 78, 202.) *γ*

Ueber die Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze. Von C. Reichard. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2163.)

3. Organische Chemie.

Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate.

Von H. Erdmann und P. Köthner.

Während die Zersetzungstemperatur des reinen Acetylens bei 780° liegt, erfolgt in Gegenwart von Kupfer bereits bei kaum beginnender Rothgluth (400—500°) Zerfall des Acetylens: $C_2H_2 = 2\,C + H_2$. Der Kohlenstoff scheidet sich als Graphit in lebhaft glänzenden Kryställchen ab.

Erfolgt die Einwirkung des Acetylens auf Kupferpulver bei sehr mässiger Temperatur (unter 250°), so entsteht nicht Graphit, sondern eine sehr merkwürdige, hellbraune Kupferacetylenverbindung, die sich in äusserst voluminösen, zarten Flocken absetzt. Es ist dies eine Cuproverbindung, welche auch bei Anwendung von Kupferoxydul statt des metallischen Kupfers entsteht; die Analyse ergab auf die Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ passende Zahlen. Im Gegensatze zu allen bisher bekannten Kupferacetylenverbindungen hat der neue Körper keine brisanten Eigenschaften. Durch Einwirkung von Acetylen auf eine Mercurinitratlösung in der Wärme entsteht ein weisser, feinkrystallisirter Körper, der als Mercurocarbidnitrat $HgC{\equiv}CHg + HgNO_3 + H_2O$ erkannt wurde, beim Kochen mit verdünnten Säuren Aldehyd giebt und beim Erhitzen im trockenen Zustande oder Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure unter Entwickelung rother Dämpfe verpufft.

Zu den Versuchen, Alkohol aus Acetylen zu gewinnen, bemerken die Verf., dass nach allen bisher bekannten Reductionsmethoden die Zuführung der zwei Wasserstoffatome, welche das Acetylen neben 1 Mol. H_2O aufnehmen muss, um in Alkohol überzugehen, viel zu kostspielig ist. Mehr Aussicht auf Erfolg hat die Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch einfache Wasseraddition, da der Aldehyd bis jetzt aus dem Alkohol dargestellt und in Folge dessen höher bewerthet wird, als letzterer. Leitet man Acetylen durch eine kochende Mischung von 3 Mol. Schwefelsäure und 7 Mol. Wasser, dann bildet sich Acetaldehyd; setzt man etwas Quecksilberoxyd zu dem Gemische, so gestaltet sich die continuirliche Bildung von Aldehyd noch günstiger. Die Verf. erhielten aus 125 g von 95-proc. Calciumcarbid 80 ccm 5-proc. Aldehydlösung.

Destillirt man die oben beschriebene hellbraune Kupferacetylenverbindung in inniger Mischung mit dem fünffachen Gewichte Zinkstaub im Sand- oder Metallbade, so erhält man ein Destillat, das im Geruche sehr an den der kaukasischen Naphtha erinnert und vorwiegend Naphthene enthält. Diese Bildung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aus Calciumcarbid beansprucht ein gewisses Interesse, zumal Charitschkoff neuerdings der geologischen Entstehung des naphthareichen kaukasischen Erdöles aus Carbiden wieder sehr lebhaft das Wort redet. Destillirt man die hellbraune Kupferacetylenverbindung mit Zinkstaub bei hoher Temperatur, so treten im Destillate die Naphthene zurück, und es überwiegen die aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders Naphthalin und Kresol. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 18, 48.) *w*

Zur Kenntniss des Acetylentetrabromides und des Tribromäthylens.

Von K. Elbs und J. Newmann.

Das durch directe Vereinigung von Acetylen und Brom erhaltene Acetylentetrabromid $CHBr_2 — CHBr_2$, welches rein unter 15 mm Druck bei 124—126° siedet, giebt, wenn es in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Aluminiumspähnen am Rückflusskühler erwärmt wird, bis reichliche Wasserstoffentwickelung eintritt, Acetylendibromid; mit amalgamirten Aluminiumspähnen verläuft die Reaction so rasch und glatt, dass sie als gute und bequeme Darstellungsmethode des Acetylendibromids gelten kann. Nach Sabanejeff giebt Acetylentetrabromid mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen im Einschmelzrohre Tribromäthylen: $CHBr_2 — CHBr_2 + NH_3 = CHBr = CBr_2 + NH_4Br$. Nach den Verf. erfolgt diese Reaction bereits ohne äussere Wärmezufuhr, und es lässt sich auf dieselbe eine sehr gute Darstellungsmethode des Tribromäthylens gründen. Letzteres addirt leicht Brom unter Bildung von Pentabromäthan $CHBr_2 — CBr_3$, welches bei 53° schmelzende Prismen bildet. Warme conc. Schwefelsäure erzeugt aus Tribromäthylen ebenfalls Pentabromäthan. Wird Acetylentetrabromid mit Aluminiumbromid und Brom auf 90—95° erhitzt, so entsteht Hexabromäthan. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 58, 245.) *w*

Ueber die Einwirkung von Chloroform auf wässeriges Alkali.

Von J. Thiele und Fr. Dent.

Dass Chloroform mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien merkliche Mengen Kohlenoxyd liefert, hat bereits Geuther angegeben. Nach den Verf. liefert Chloroformdampf leicht schon in der Kälte durch Kali Kohlenoxyd; man kann leicht 50—100 ccm reines Kohlenoxyd erhalten, indem man ein Azotometer mit warmer 40-proc. Kalilauge füllt, einige Tropfen Chloroform hinzufügt und schüttelt. Diese reichliche Bildung von Kohlenoxyd ist, wie schon Geuther annahm, offenbar auf die intermediäre Bildung von Dichlormethylen CCl_2 zurückzuführen. Die Verf. glauben, dass die Ameisensäure überhaupt erst secundär aus dem Kohlenoxyde und dem Aetzkali sich bildet; daher entsteht um so mehr Ameisensäure, je höher die Reactionstemperatur ist. — Rührt man Chloroform, Natronlauge und Phenol in der Kälte zusammen, so erhält man, wie in der Wärme, Salicylaldehyd. Die Ausbeuten sind aber nicht besser, als nach dem ursprünglichen Tiemann-Reimer'schen Verfahren. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 302, 273.) *w*

Ueber Formhydroxamsäure.

Von G. Schroeter.

Zur Darstellung der Säure verfährt man folgendermaassen: Eine Lösung von reinem Hydroxylamin in Aethylalkohol wird, nachdem man ihren Hydroxylamingehalt durch Titration mit Jodlösung und Magnesia bestimmt hat, mit der äquimolecularen Menge reinem Ameisensäureester gemengt und die Mischung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols im Vacuum hinterbleibt dann reine Formhydroxamsäure in weissen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, welche bei 72—74° nach vorherigem Erweichen schmelzen. Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes beginnt die Säure sich zu zersetzen; zwischen 80—90° wird die Zersetzung explosionsartig. Die Zersetzung geht auch bei gewöhnlicher Temperatur allmälich vor sich, jedoch hält sich die Säure im Exsiccator Wochen lang unverändert. Die Formhydroxamsäure, deren Studium Verf. in Gemeinschaft mit cand. chem. Max Peschkes durchgeführt hat, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerigen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine äusserst intensive Rothfärbung, welche die Anwesenheit der Säure auch in stärkster Verdünnung noch erkennen lässt. Durch ammoniakalische Kupfervitriollösung wird ein grünes Kupfersalz der Formhydroxamsäure von der Formel $HC{<}^{NO}_{O}{>}Cu$ gefällt. — Die Verf. versuchten nun, Aether der Säure darzustellen. Beim Erhitzen von Benzylhydroxylamin mit Ameisenester bei 150° im geschlossenen Rohre entsteht aber ein unter 15 mm Druck bei ca. 170° siedendes Oel, dessen Analysenzahlen auf die Formel $HC{<}^{N.OC_7H_7}_{NH.OC_7H_7}$ stimmen. Eine solche Substanz würde den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen der allgemeinen Formel $RC{<}^{NOH}_{NH.OH}$ darstellen, die als Hydroxamoxime zu bezeichnen wären; die ölige Substanz ist dann der Dibenzyläther des Formhydroxamoxims. Erhitzt man aber das Gemisch von Benzylhydroxylamin und Ameisenester auf nur wenig höhere Temperatur, etwa 160°, so entsteht ein anderer Körper, der ein unter 15 mm Druck bei ca. 188° siedendes Oel darstellt und ca. 78 Proc. C. enthält. Auf diese Substanz wird Verf. noch näher eingehen. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2190.) *β*

Ueber Guanidinsilber.

Von J. Thiele.

Eine Verbindung von Guanidin und Silber wird als weissflockiger Niederschlag erhalten durch Fällen gleicher Molecüle Guanidinnitrat und Silbernitrat mit etwas weniger als einem Molecül Barythydrat. Der Niederschlag löst sich leicht in Säuren und Ammoniak und bildet vacuumtrocken ein graugelbes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$ bezw. $CH_5N_3 + Ag_2O$. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 302, 334.) *w*

Zur Darstellung des Amidoguanidins.

Von J. Thiele.

Die Lösungen von Amidoguanidinsalzen scheiden, wenn sie nicht allzu verdünnt sind, beim Versetzen mit Natrium- oder Kaliumbicarbonat weisses krystallinisches Amidoguanidinbicarbonat $CN_4H_6.H_2CO_3$ ab, das in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist und sich in heissem Wasser unter Zersetzung etwas löst. Das Bicarbonat fällt auch unter Freiwerden von Ammoniak aus, wenn neutrales Ammoniumcarbonat (erhalten durch Vermischen von Natriumcarbonat mit Chlorammonium) mit einem Guanidinsalze zusammentrifft:

$$CH_6N_4.HNO_3 + (NH_4)_2CO_3 = CH_6N_4.H_2CO_3 + NH_4.NO_3 + NH_3.$$

Guanidinsalze werden durch Bicarbonate nicht gefällt. Man kann das Amidoguanidinbicarbonat, aus dem leicht alle anderen Amidoguanidinsalze zu erhalten sind, daher benutzen, um aus den bei der Reduction des Nitroguanidins mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenen Flüssigkeiten das Amidoguanidin $NH = C{<}^{NH_2}_{NH:NH_2}$ vollständig und rein abzuscheiden. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 302, 332.) *w*

Directe Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.

Von Otto Dimroth.

Im Anschlusse an die Notiz von K. A. Hofmann über die Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge auf Alkohol, wobei an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff direct durch .Hg(OH)-Gruppen substituirt wird, theilt Verf. mit, dass nach seinen Versuchen in der aromatischen Reihe directer Ersatz von Wasserstoffen des Benzolkernes durch die einwerthigen Reste von Quecksilberoxydsalzen .HgX eine allgemeine und leicht durchführbare Reaction zu sein scheint. Erhitzt man Benzol

mit trockenem Quecksilberacetat mehrere Stunden auf 110°, so ist sämmtliches Quecksilberacetat verschwunden, und man erhält neben freier Essigsäure Phenylquecksilberacetat: $C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 = C_6H_5.Hg.OCOCH_3 + CH_3.CO_2H$. Ganz analog verhält es sich mit Toluol. Besonders leicht erfolgt die Reaction mit Phenol. Werden concentrirte wässerige Lösungen von Phenol und Quecksilberacetat gemischt, so scheiden sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch auf dem Wasserbade reichliche Mengen weisser Krystallnädelchen in kugeligen Aggregaten ab, welche aus Oxyphenyldiquecksilberdiacetat $HO.C_6H_3(Hg.OCOCH_3)_2$ vom Schmelzp. 216 bis 217° bestehen. In der Mutterlauge sind zwei weitere Verbindungen enthalten, die am besten als Chloride mittelst Kochsalzlösung erhalten werden. Der entstehende pulverige Niederschlag, von dem sofort abfiltrirt wird, besteht aus *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid $HO.C_6H_4.HgCl$, Schmelzp. 219—220°, während die entsprechende Orthoverbindung vom Schmelzp. 152,5° aus der Mutterlauge in schönen lanzettförmigen Krystallen erhalten wird. Dieselben quecksilbersubstituirten Phenole können auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid auf wässerige Lösung von Phenolnatrium erhalten werden. In ersterem Falle entsteht noch eine weisse, alkaliunlösliche, noch nicht untersuchte Verbindung. Eine ganze Reihe von Verbindungen, die als Quecksilbersalze substituirter Phenole — so des Thymols, der Salicylsäure — beschrieben sind und zum Theil pharmaceutisch verwendet werden, gehört vermuthlich ebenfalls in die Gruppe der metallorganischen Verbindungen. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2154.) *β*

Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren.

Von Th. Curtius und F. Lorenzen.

Während bekanntlich bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester aromatischer Carbonsäuren die Hydrazide der letzteren entstehen, erleiden die Ester der aromatischen Sulfosäuren $R.SO_2OH$ durch Hydrazinhydrat schon in der Kälte eine vollständige Verseifung, indem das jedenfalls zunächst gebildete Hydrazid unter Aufnahme von Wasser in das Diammoniumsalz der betreffenden Sulfosäure übergeht. Dagegen erhält man die Hydrazide der Sulfonsäuren durch die Einwirkung der Säurechloride auf Hydrazinhydrat: $C_6H_5SO_2Cl + 2N_2H_5OH = C_6H_5SO_2.NHNH_2 + N_2H_5Cl + 2H_2O$. Auch die den Dihydraziden der Carbonsäuren $R.CONH.NHCO.R$ entsprechenden Disulfonhydrazide lassen sich durch Einwirkung der Sulfochloride auf das primäre Sulfonhydrazid oder durch Einwirkung von 2 Mol. Sulfochlorid auf 3 Mol. Hydrazinhydrat gewinnen.

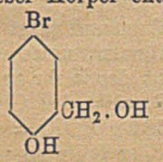
Die dargestellten primären Hydrazide, das Benzolsulfonhydrazid $C_6H_5SO_2NHNH_2$ und das *β*-Naphthalinsulfonhydrazid $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$ sind gut krystallisirende, farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Körper. Durch heisses Wasser werden sie leichter aufgenommen, aber ziemlich rasch zersetzt. In heissem Alkohol sind sie leicht löslich. Durch verdünnte Säuren werden die Sulfonhydrazide erst beim Kochen in ihre Componenten gespalten. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden bereits in der Kälte durch die Sulfonhydrazide reducirt. Wie die primären Carbonhydrazide haben auch die Sulfonhydrazide basischen Charakter. Sie bilden mit Säuren Salze, welche allerdings schon in wässeriger Lösung leicht dissociiren. Andererseits sind die Sulfonhydrazide wie jene befähigt, mit Basen Salze zu bilden, indem ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom gegen Metall ausgetauscht wird. Auch diese Salze zerfallen in wässeriger Lösung leicht unter Abscheidung der schwer löslichen Hydrazide.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonhydrazide erhält man die betreffenden Sulfonazide: $C_6H_5SO_2NHNH_2 + NOOH = C_6H_5SO_2N_3 + 2H_2O$. Die Sulfonazide sind niedrig schmelzende oder flüssige, flüchtige, schwach gelb gefärbte Körper, welche beim Erhitzen ohne besondere Detonation verpuffen. Im Gegensatze zu den Carbonaziden werden sie weder beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, selbst nicht unter Druck verändert, noch durch Brom angegriffen. Durch Einwirkung von Alkalien wird aus ihnen nur schwierig Stickstoffalkali abgespalten. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte werden diese Azide in die Amide der betreffenden Säuren und Stickstoff übergeführt: $C_6H_5SO_2N_3 + H_2 = C_6H_5SO_2NH_2 + N_2$. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 58, 160.) *w*

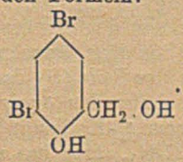
Ueber Bromirungsproducte des Saligenins.

Von K. Auwers und S. Büttner.

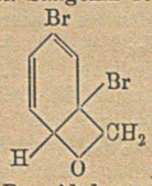
Das Saligenin, der einfachste *o*-Phenolalkohol, liefert mit Brom je nach den Arbeitsbedingungen drei verschiedene Arten von Umwandlungsproducten. Wird das Saligenin in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasser behandelt, so können ein bei 107 bis 109° schmelzendes Monobromsaligenin $C_4H_7BrO_2$ und ein bei 88 bis 89° schmelzendes Dibromsaligenin $C_4H_6Br_2O_2$ erhalten werden. Die Constitution dieser Körper entspricht den Formeln:



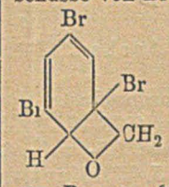
und



Wird das Saligenin in wässeriger Lösung bei mässig erhöhter Temperatur bromirt, so entstehen neben Substanzen, welche sich in Alkalien lösen, auch solche, welche in letzteren unlöslich sind, und bei 50—60° erhält man das in Alkalien völlig unlösliche, bei 131° schmelzende Benedikt'sche Tribromphenolbrom (das nicht, wie Benedikt irrthümlich angiebt, bei 118° schmilzt). Dieser Körper geht beim Erhitzen mit einem leicht Brom aufnehmenden Mittel, wie Alkohol oder Aceton, in das gewöhnliche, alkalilösliche Tribromphenol über, das auch beim Behandeln von Saligenin mit überschüssigem Bromwasser bei 20—30° entsteht. Ueberschüssiges Brom spaltet somit in wässeriger Lösung die Seitenkette des Saligenins ab. Die dritte Reihe von Bromirungsproducten des Saligenins entsteht, wenn man letzteres in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Aether, Eisessig, bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt. Es entstehen dann, wie aus *p*-Oxyalkoholen, alkaliunlösliche, sehr reactionsfähige Verbindungen, welche die Verf. als Bromhydrate substituirter Anhydrosaligenine auffassen. Bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Saligenin resultirt das Bromhydrat des Monobromanhydrosaligenins



, während sich bei einem Ueberschusse von Brom das Bromid des zweifach bromirten Anhydrosaligenins



bildet. Dieser Körper entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf Monobromsaligenin. Beide Verbindungen krystallisiren gut; die erstere schmilzt bei 98°, die letztere bei 116—118°. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung werden sie in die bekannten Bromkresole, 5-Brom-*o*-kresol und 3,5-Dibrom-*o*-kresol, übergeführt, woraus sich die Stellung der Bromatome im Kerne ergiebt. In ihrem chemischen Verhalten schliessen sich diese Bromide im Allgemeinen eng an die aus *p*-Oxyalkoholen und *p*-Methylphenolen gewonnenen Bromide an, wenn auch im Einzelnen Abweichungen vorhanden sind. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 302, 131.) *w*

Ueber homologe Phloroglucine aus Filixsäure und Aspidin.

Von R. Boehm.

Bezugnehmend auf Arbeiten von Weidel, sowie von Weidel und Wenzel über die synthetische Darstellung von Methylphloroglucin, 2,4-Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin, theilt Verf. mit, dass er durch Zerlegung der Filixsäure mittelst 15-proc. Natronlauge in Gegenwart von Zinkstaub erhalten hat: 1. Phloroglucin $C_6H_6O_3 + 2H_2O$; 2. Methylphloroglucin $C_7H_8O_3$, schmilzt bei 214°, ist unzersetzt sublimirbar, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt in wässeriger Lösung süss; 3. Dimethylphloroglucin $C_8H_{10}O_3$, schmilzt glatt bei 162—163° und erstarrt gegen 110° wieder krystallinisch; 4. Trimethylphloroglucin $C_9H_{12}O_3 + 3H_2O$, löst sich reichlich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Aether und schmilzt, im Exsiccator oder bei 100° getrocknet, scharf bei 184°. — Da nach dem Verf. das Moleculargewicht der Filixsäure in den Grenzen 390—420 liegen dürfte, so können die sämmtlichen vier homologen Phenolreste nicht im Filixsäuremolecül vorgebildet vorhanden sein, vielmehr muss man annehmen, dass aus dem höchst molecularen Trimethylphloroglucin $C_9H_{12}O_3$ die drei anderen Phenole durch secundäre Reactionen gebildet werden.

Das Aspidin, ein im ätherischen Filixextracte häufig in grosser Menge an Stelle der Filixsäure enthaltener krystallinischer Körper, schmilzt bei 124,5°, hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{32}O_7$ und enthält ein Methoxyl.

Die Alkalispaltung kann beim Aspidin, das weit widerstandsfähiger ist als Filixsäure, auch ohne Hinzunahme von Zinkstaub bewerkstelligt werden. Verf. erhielt einen Monomethyläther des Methylphloroglucins $C_7H_5(OCH_3)(OH)_2$, der aus Wasser mit 1 Mol. H_2O krystallisirt, lufttrocken bei 91°, krystallwasserfrei bei 117—119° schmilzt und sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löst. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 302, 171.) *w*

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele.

Von O. Wallach.

Die Reduction von *d*-Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, führt bekanntlich zu *l*-Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}OH$, aus dem man durch Umsetzung mit Chlorphosphor Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ erhalten kann, das seinerseits durch Salzsäureentziehung (mittelst Anilin oder Chinolin) in ein dem Camphen ähnliches Terpen, das Fenchen, $C_{10}H_{16}$, überführbar ist. Bei der Oxydation von Fenchen mit Kaliumpermanganat wird nun bald eine bei 138° schmelzende, bald eine bei 152° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten, wonach aus dem *l*-Fenchylalkohol zwei verschiedene Fenchene entstehen können, von denen das eine die hoch-, das andere die niedrigschmelzende Säure giebt. Beide isomeren Säuren sind optisch activ, aber von verschiedener Drehungsrichtung und Intensität. Es liegt also hier einer der so selten beobachteten Fälle vor, dass man aus ein und derselben optisch activen

Substanz durch denselben chemischen Abbau direct zwei Verbindungen darstellen kann, die entgegengesetztes Drehungsvermögen von verschiedener Stärke aufweisen. Dies ist natürlich nur möglich, wenn die Ausgangssubstanz mindestens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Verf. hat diese neuen Beobachtungen weiter verfolgt und constatirt u. A., dass rechtsdrehendes Fenchen aus *d*-Fenchon bei mehrstündigem Erwärmen mit verdünnten Säuren, am besten mit alkoholischer Schwefelsäure, in Links-Fenchen umgewandelt wird, dass man zur Gewinnung von Oxyfenchensäure $C_8H_{14}C(OH)COOH$ die Darstellung von Fenchen vermeiden und Fenchylchlorid direct mit Kaliumpermanganatlösung durchschütteln kann, und dass man Fenchylchlorid auch wieder aus Fenchen bereiten kann, indem man eine gut gekühlte Lösung des letzteren mit Salzsäuregas sättigt, das Product dann in Eiswasser giesst und mit Wasserdampf übertreibt.

Die bei 152—153° schmelzende Oxyfenchensäure zerfällt, wie Verf. bereits mittheilte[4]), durch Oxydation (in saurer Lösung) glatt nach der Gleichung $C_{10}H_{16}O_3 + O = C_9H_{14}O + CO_2 + H_2O$ unter Bildung des dem Camphor zum Verwechseln ähnlichen Fenchocamphorons. Wie Verf. weiter gefunden hat, lässt sich auch die bei 138° schmelzende Oxyfenchensäure in ganz entsprechender Weise aufspalten unter Bildung eines isomeren Fenchocamphorons $C_9H_{14}O$, welches bei 62—63° schmilzt, bei 201—202° siedet, ausserordentlich flüchtig mit Wasserdämpfen ist und sich in Wasser etwas löst. Die Ablenkung ist $[\alpha]_D = -16{,}69°$. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 371.) *w*

Neue Beobachtungen über Camphoronsäure. Von O. Aschan. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 51.)

Ueber alkaliunlösliche Nitrirungs- und Oxydationsproducte von Phenolen. Von K. Auwers u. F. Rapp. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 153.)

Ueber die Bildung carbocyklischer Verbindungen aus 1,5- und 1,6-Diketonen durch Ueberführung in ihre Pinakone. Von J. Wislicenus. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 191.)

Zur Kenntniss der Urethane. Von J. Thiele. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 245.)

Zur Kenntniss des Amidoguanidins. Von J. Thiele, Ed. Dralle, R. Bihan und W. Barlow. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 275, 299, 311.)

Zur Chemie der Schiff'schen Basen. Ueber Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde. Von A. Eibner. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **302**, 335.)

Ueber die Benzoylderivate des Acetonitrils und des Mono-*p*-toluylacetonitrils. Von O. Seidel. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **58**, 129.)

Die Hydrazide der *mp*-Brombenzoësäure. Von Th. Curtius und E. Portner. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **58**, 190.)

Ueber Phenylsemicarbazid. Von Th. Curtius und A. Burkhardt. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **58**, 205.)

Ueber Ketochloride und *o*-Diketone des Phenylazimidobenzols und des Phenylpseudoazimidobenzols. Von Th. Zincke und E. Petermann. (Journ. prakt. Chem. *1898.* **58**, 234.)

4. Analytische Chemie.

Ueberführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium.

Von F. W. Küster.

Versuche über vollständigen Ersatz von Brom und Jod in ihren Alkalisalzen durch Chlor scheinen noch nicht gemacht zu sein, obwohl dieser Ersatz, wenn er möglich ist, die quantitative Analyse von Jod- und Bromkalium augenscheinlich sehr vereinfachen wird. Versuche, bei denen bei 150° getrocknetes Jodkalium so lange im Chlorstrome schwach erhitzt wurde, bis keine Joddämpfe mehr sichtbar waren, ergaben, dass die quantitative Ueberführung von Jodkalium in Chlorkalium durch Chlor schon bei mässiger Temperatur gelingt. Dagegen war es nicht möglich, durch Einwirkung von Chlor bei erhöhter Temperatur Bromkalium quantitativ in Chlorkalium überzuführen, da letzteres bei der erforderlichen Temperatur schon merklich flüchtig ist. Bei Gegenwart von etwas Wasser aber wird Bromkalium schon bei mässiger Temperatur durch einen continuirlichen Chlorstrom vollständig in Chlorkalium umgewandelt. Beim Arbeiten im Tiegel ist diese Umwandlung allerdings zeitraubend, da man immer nur wenige Tropfen Wasser anwenden darf, weil sonst der Tiegelinhalt bis zum Rande des Tiegels emporsteigt. Dieser Uebelstand lässt sich dadurch vermeiden, dass man an Stelle der Tiegel kleine Erlenmeyerkölbchen verwendet. Auf diese Weise gestaltet sich die Analyse des käuflichen, in der Regel nur durch etwas Chlorkalium verunreinigten Bromkaliums durch directe Umwandlung in Chlorkalium zu der denkbar genauesten analytischen Methode, was sich daraus erklärt, dass alles Auflösen, Fällen, Filtriren, Auswaschen etc. bei dieser Methode umgangen wird. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* **18**, 77.) *w*

Eine neue Probe auf Quecksilber.

Von Richard E. Chism.

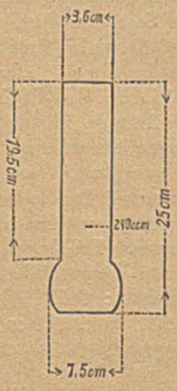
Die trockenen Proben zur Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und anderen Verbindungen beruhen auf der Verflüchtigung des Quecksilbers. Das durch Erhitzen ausgetriebene Quecksilber wird entweder an kalten Flächen condensirt oder durch ein Goldblatt aufgenommen. Der Destillationsprocess wird in Thon-, Eisen- oder Glasgefässen bezw. -Röhren vorgenommen und gehört der unvermeidlichen Verluste wegen zur Klasse der „rohen Methoden". Da die Quecksilbergewinnung im Grossen aus ganz armen Erzen geschieht, so bestimmt man das Quecksilber besser nach der Methode mit dem Goldblech, welche genauere Resultate geben soll als alle anderen, auch die nassen Methoden. Man nimmt 2—10 g Erz, vermischt mit Eisen, Kalk, Bleiglätte oder anderen entschwefelnden Mitteln, bringt die Masse in einen Porzellantiegel, bedeckt mit einem concaven Golddeckel, dessen Raum mit Wasser (zur Kühlung) gefüllt wird, und erhitzt langsam den Porzellantiegel. Das Quecksilber setzt sich an dem Goldbleche an, welches dann gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Das Goldblech bringt aber eine Reihe Missstände mit sich. Der Verf. modificirt daher die Methode, indem er an Stelle des schweren Golddeckels, welcher nach mehrmaligem Ausglühen brüchig wird, ein 0,02 mm starkes Silberblech von 5 qcm Grösse verwendet. Die Kühlung durch Wasser wird in einem besonderen Silber- oder Kupferschälchen von 5 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe vorgenommen. Als Gefäss für die Erhitzung dient ein Battersea-Tiegel aus weissem Thon, als Wärmequelle eine Spirituslampe, als Flussmittel zieht Verf. Eisenfeilspähne der Bleiglätte vor. 1 g des Erzes wird mit 5 g Eisenfeile gemischt, in den Tiegel gebracht, mit etwas Eisenfeile bedeckt, dann wird das gereinigte, gewogene Silberblech auf den Rand des Tiegels gedrückt (damit es gut schliesst), das Kühlschälchen aufgesetzt und 10—15 Min. lang erhitzt. Ein längeres Erhitzen als 20 Min. giebt Verluste. Das Wasser im Schälchen wird öfter erneuert. Nach Abkühlung wird das Blech gewogen. Gehalte von 0,01 Proc. Quecksilber sollen sich mit obiger Anordnung noch scharf nachweisen lassen. Das Silberblech lässt sich nach dem Ausglühen noch oft verwenden. Ungenauigkeiten treten ein durch zu langes oder zu hohes Erhitzen. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. October Meet. *1898.*)

Diese schnelle und einfache Methode kann bei einiger Uebung für manche Zwecke wohl ausreichen. *nn*

Eine neue Methode der Fettbestimmung in Futtermitteln, Fleisch etc.

Von Leo Liebermann und S. Szekely.

Man kocht unter öfterem Umschwenken 5 g Substanz mit 30 ccm 50-proc. Kalilauge (spec. Gew. 1,54) eine halbe Stunde lang auf dem Asbestdrahtnetze in einem Kolben von untenstehender Form und angegebener Grösse. Der Kolben fasst bis zur Mitte des Halses etwa 290 ccm und ist bei 240 ccm mit einer Marke versehen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 30 ccm 90—94-proc. Alkohol und erwärmt weiter, etwa 10 Min. lang. Hierauf wird abgekühlt und dann vorsichtig, unter häufigem Umschwenken, mit 100 ccm 20 Proc. H_2SO_4 enthaltender Schwefelsäure (spec. Gew. 1,145) angesäuert. Die Mischung enthält dann einen Ueberschuss von etwa 4,4 g H_2SO_4. Die Schwefelsäure soll nur in kleinen Portionen, unter fortwährender energischer Abkühlung des Kolbens, zugesetzt werden, weil sonst ein Verlust an flüchtigen Fettsäuren zu befürchten wäre. Wenn die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, versetzt man mit 50 ccm ohne Rückstand verdampfendem Petroleumäther (spec. Gew. 0,6—0,7, Siedepunkt ca. 60° C.), verschliesst den Kolben mit einem vollkommen schliessenden, weichen Kork- oder Kautschukstöpsel und schüttelt, ohne den Stöpsel zu lüften, 30 Mal in Intervallen von etwa 1—2 Min. tüchtig durch. Das jedesmalige Schütteln dauert etwa 10 Secunden. Man füllt nun mit einer gesättigten Kochsalzlösung auf, so dass die gesammte Flüssigkeit bis zur Mitte des Kolbenhalses, die unter der Petroleumätherschicht befindliche wässerige Flüssigkeit aber bis zur Marke (240 ccm) reicht, schüttelt dann noch ein paar Mal durch und lässt den Kolben verschlossen an einem nicht zu warmen Orte oder in einem Kübel mit Wasser stehen. Der Petroleumäther, welcher nun sämmtliche Fettsäuren gelöst enthält, beginnt in kurzer Zeit sich an der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit abzuscheiden, so dass man bald 20 ccm abpipettiren kann, die man in einen ca. 150 ccm fassenden, weithalsigen Kolben oder in ein Becherglas bringt. Hierzu giebt man 40 ccm säurefreien 96-proc. Alkohol, ferner 1 ccm Phenolphthaleïnlösung und titrirt sehr genau mit alkoholischer $\frac{n}{10}$-Kalilösung. Man notirt die verbrauchten ccm Kalilauge, bringt die Flüssigkeit portionsweise, ohne jeglichen Verlust, in eine dünnwandige, tarirte, etwa 80 ccm fassende, mit eingeriebenem Deckel versehene Glaskapsel, welche sich auf einem schwach erwärmten Wasserbade befindet, und lässt vorsichtig, aber vollständig verdunsten. Hierauf trocknet man bei 100° C. eine Stunde lang, lässt den Exsiccator erkalten und wägt mit aufgesetztem Deckel. Um das Fett berechnen zu können, muss man natürlich von dem Gewichte der Seife (S) das Gewicht des in ihr enthaltenen Kaliums abziehen und dafür das äquivalente Gewicht des Glycerinrestes C_3H_5 einsetzen. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge = 0,00561 g HOK = 0,00391 g Kalium = 0,00136 g C_3H_5. Man hat also von der Seife so viel Mal 0,00391 g (Kalium) abzuziehen und dafür so viel Mal 0,00136 g (C_3H_5) wieder zu addiren, also im Ganzen so viel Mal 0,00255 g abzuziehen, als ccm



[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 168.

$\frac{n}{10}$-alkoholischer Kalilauge verbraucht wurden. Die Berechnung des Fettgehaltes der Substanz geschieht nach der Formel:

$$F = \left[\frac{S - 0{,}01 - (k \times 0{,}00255)}{a}\right] . 250,$$ worin F = Fettgehalt der Substanz in Proc., S = Gewicht des fettsauren Kalis in 20 ccm Petroleumäther, k = die zur Titrirung von 20 ccm Petroleumätherlösung verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge, a = Gewicht der untersuchten Substanz bedeuten. Diese Methode ist bei den verschiedenen Oelkuchen, Trockenschlempen, bei Fleisch und Fäces gut zu verwenden; für andere Substanzen, Heu, Mehle etc. giebt Verf. noch kleine Abänderungen an. (Arch. Physiol. *1898*. 72, 360.) ω

Einige Fettbestimmungen nach der Liebermann'schen Verseifungsmethode.

Von F. Tangl und J. Weiser.

Die Verf. haben in verschiedenen Fleischsorten und Koth Fettbestimmungen nach der eben beschriebenen Methode und nach dem Dormeyer'schen Verfahren ausgeführt und gefunden, dass im Fleisch nach der Liebermann'schen Methode die ganze Menge des vorhandenen Fettes erhalten wird, ganz so wie nach Dormeyer's Methode. Selbstverständlich können nur die Zahlen des Reinfettes mit einander verglichen werden, da nach der Liebermann'schen Methode nur die Menge des Reinfettes und die der Fettsäuren und Seifen gewonnen wird, während die Aetherextracte noch andere Substanzen, Nichtfett, enthalten. Die Verf. glauben, dass die Liebermann'sche Methode bei Stoffwechselversuchen und Bestimmungen des Nutzeffectes von Nahrungs- und Futtermitteln ebenso gut brauchbar ist, wie bei der Bestimmung des Fettgehaltes thierischer Organe. Die mitgetheilten Beleganalysen stimmen gut überein. (Arch. Physiol. *1898*. 72, 367.) ω

Zur Zerstörung organischer Substanzen in der gerichtlich-chemischen Analyse.

Von C. Kippenberger.

Die Mittheilung Villier's, wonach die Zerstörung organischer Substanzen, wie Lunge, Leber, Muskelfasern, mit Hülfe von Salzsäure und Salpetersäure unter Zusatz einer Mangansalzlösung schneller von Statten gehen soll, als nach der Methode von Fresenius und Babo, kann Verf. nicht bestätigen; im Gegentheil musste zur Beendigung der Zerstörung stets noch chlorsaures Kalium hinzugesetzt und weiter erhitzt werden. Setzt man jedoch bei der Anwendung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure ein Mangansalz hinzu — Braunstein erweist sich hierbei am besten — so geht die Oxydation viel schneller vor sich, als ohne Mangan, da das entstehende Manganchlorür als Sauerstoffüberträger wirkt. In der Praxis genügt es, dem mit Salzsäure vermischten Untersuchungsobjecte eine Messerspitze Mangansuperoxyd hinzuzufügen. Die Anwendung von Mangansulfat an Stelle des aus dem Braunstein sich bildenden Manganchlorürs dürfte nicht geeignet sein, da einige etwa vorhandene Metalle, z. B. Blei, in unlösliche Sulfate umgesetzt werden können. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1898*. 1, 683.) st

Internationale Prüfung der Quarzplatten für Polarimeter.

Dem in Wien erstatteten Commissionsberichte Herzfeld's ist zu entnehmen, dass diese Prüfung im Allgemeinen gute Resultate gab, im Einzelnen aber noch einige grössere Abweichungen, deren Ursachen jedoch erkannt sind. Wie z. B. Herzfeld und Wiley feststellten, übt der Kitt, mit dem die Platten in den üblichen Messinghülsen befestigt sind, beim Erwärmen eine Pressung auf die Platten aus, die dann z. B. bei 30° C. (gegenüber 20° C.) eine um 50 Proc. zu hohe Drehung anzeigen können. Schwache Pressungen durch Schrauben können ebenfalls schon Differenzen von mehreren ganzen Saccharimetergraden hervorrufen. Die Quarzplatten und Quarztheile der Instrumente unterliegen also offenbar ähnlichen Temperatur-Einflüssen, die durch neue gemeinsame Untersuchungen geprüft werden sollen. (Ztschr. Zuckerind. *1898*. 48, 389.) λ

Bestimmung des Caramels.

Von Fradiss.

Die zu prüfende Masse wird mit etwas Methylalkohol im Wasserbade verdampft, hierauf im Vacuum und sodann mittelst eines trockenen Luftstromes völlig getrocknet und zwei Stunden rückfliessend mit Methylalkohol von 95 Proc. ausgekocht, der alles Caramel löst; das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Amylalkohol, der das Caramel fällt, wiederholt Lösung und Fällung 2—3 Mal und trocknet den Niederschlag auf einem gewogenen Filter bei 90°. Dicksaft enthält 0,05—0,08 Proc., Füllmasse 1., 2. u. 3. Productes 0,50—0,90, 1,10—1,50 u. 1,50—2,10 Proc., Melasse 1,10—2,50 Proc. Caramel. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 16, 280.) λ

Die Bestimmung des Farbstoffs im Safran.

Von Edw. Dowzard.

Verf. benutzt zur Bestimmung des Färbevermögens von Safran eine Chromsäurelösung mit 78,7 g Chromsäure auf 1 l. 100 ccm dieser Lösung entsprechen im Färbevermögen 0,15 g rohem Crocin, gelöst in 100 ccm Wasser (rohes Crocin wird erhalten durch Extrahiren des Safrans mit Aether, Trocknen, Erschöpfen des Rückstandes mit 50-proc. Alkohol und Verdampfen der Lösung zur Trockne). Von der zu untersuchenden, grob gepulverten Safranprobe werden 0,2 g in einem gut geschlossenen Cylinder von etwa 35 ccm Capacität mit 20 ccm 50-proc. Alkohol $2^1/_2$ Stunden in Wasser von 50° C. erwärmt, worauf man nach dem Erkalten und Filtriren 10 ccm des Filtrats mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und den Farbton mit 50 ccm der Chromsäurelösung vergleicht unter Verwendung von zwei gleichen Nessler'schen Gläsern. Durch Wegnehmen oder Zufügen von Chromlösung bringt man beide Lösungen auf gleiche Farbtiefe, misst die Lösungen und berechnet den Gehalt an rohem Crocin; entsprechen z. B. 10 ccm Safranlösung (= 0,1 Safran), auf 50 ccm verdünnt, im Farbton 40 ccm der Chromsäurelösung, so enthält das untersuchte Safranmuster 60 Proc. rohes Crocin. Die besten käuflichen Safrane enthielten bis 75 Proc. rohes Crocin, gute Waare sollte nicht unter 50 Proc. enthalten. (Pharm. Journ. *1898*. 61, 443.) w

Hydrastin-Bestimmung.

Von N. Rusting.

Zur Bestimmung des Hydrastins im Extr. Hydrastis fluidum verfährt Verf. folgendermaassen: 10 g Extract werden in ein geräumiges Kölbchen abgewogen, mit 20 g Wasser gemischt und unter Schütteln gekocht, bis das Gewicht des Gemisches unter 20 g gesunken ist. Man lässt gut abkühlen, stellt mit Wasser auf genau 20 g ein, schüttelt mit wenig Kieselguhr und filtrirt. 10 g des Filtrats, entsprechend 5 g Extract, werden in einem Glase von 100 ccm mit 25 ccm Aether und 3 ccm 10-proc. Ammoniak geschüttelt. Nach einigen Minuten werden 25 ccm Petroläther zugefügt, abermals geschüttelt und mit 2 g Traganth versetzt. Von der klaren ätherischen Lösung werden 40 ccm, entsprechend 4 g Extract, abgegossen. Durch Einstellen in warmes Wasser wird bis auf etwa 15 ccm eingedunstet und das Kölbchen an kühlem Orte mehrere Stunden bei Seite gestellt. Durch vorsichtiges Abgiessen trennt man die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Hydrastinkrystallen, trocknet das Kölbchen mit letzteren im Wasserbade und wägt. (Pharm. Central-H. *1898*. 39, 787.) s

Perchlorat-Nachweis im Chilisalpeter. Von Nyssens. (Bull. Ass. Belg. Chim. *1898*. 12, 187.)

Bürette mit Nonius-Schwimmer. Von Koninck. (Bull. Ass. Belg. Chim. *1898*. 12, 188.)

Bestimmung des spec. Gewichts von Syrupen etc. Von Buisson. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 16, 291.)

Empfindlicher Lackmus ist der beste Indicator. Von Guibal. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 16, 288.)

Alkalitäts-Bestimmung. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 16, 295.)

Bereitung und Aufbewahrung empfindlichen Lackmuspapieres. Von Pellet. (Sucr. Belge *1898*. 27, 91.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Ursache der Röthung entfärbter Rothweine durch Säuren.

Von Carles.

Die Farbe der Rothweine resultirt aus der Mischung dreier Farbstoffe (blau, roth und gelb), deren Mengenverhältniss schwankt. Die Löslichkeit und Beständigkeit dieser Farbstoffe wird begünstigt durch Säuren, besonders Weinsäure, beeinträchtigt durch die Luft und durch Eisen; daher verändern die auf eisenreichem Boden gewachsenen Weine sich besonders leicht an der Luft, namentlich bei Säuremangel. Von den drei Farbstoffen ist der gelbe am beständigsten, so dass derselbe, wenn der blaue und rothe Farbstoff bereits ausgeschieden sind, noch unverändert im Wein gelöst ist. Dieses gelbe Pigment wird wenig verändert durch organische Säuren, färbt sich aber roth in Berührung mit Mineralsäuren. Bei Behandlung des Weines mit Eiweiss oder Gelatine, sowie bei seiner Entfärbung mit Thierkohle bleibt ebenfalls der gelbe Farbstoff am längsten erhalten, und beim Versetzen des entfärbten Weins mit einer Mineralsäure färbt sich der Wein daher roth. (Répert. Pharm. *1898*. 3. Sér., 10, 455.) w

Ueber die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.

Von R. Eichloff.

Die nach Stutzer ausgeführten Bestimmungen des Schmutzgehaltes in der Milch liefern zu niedrige Werthe, da sich hierbei nicht aller Schmutz aus der Milch abscheidet. Gute Resultate werden durch Centrifugiren der Milch erhalten, wobei man in folgender Weise verfährt: 300 g Milch werden in 8 Reagensgläsern von starkem Glase, 15 cm Länge und 1,5 cm Weite so vertheilt, dass die Gläser bis auf ca. Fingerbreite am oberen Rande leer bleiben. Die im Sammelgefässe zurückbleibenden Reste Milch spült man mit Wasser in die Reagensgläser, so dass alle bis zum Rande gefüllt sind. In gleicher Weise wird eine Controlprobe ausgeführt. Die vollen Gläschen bringt man in die mit Filzeinlage versehenen Hülsen einer Centrifuge, dreht die Kurbel langsam an, steigert die Geschwindigkeit bis auf ca. 25—30 Umdrehungen in 1 Min. und centrifugirt bei dieser Geschwindigkeit 5 Minuten. Die auf der Oberfläche der Reagensgläser lagernde Rahmschicht spritzt man mit der Spritzflasche heraus, hebert den grössten Theil der über dem Schmutze befindlichen Milch vorsichtig ab und vereinigt die sämmtlichen Milchreste sammt Schmutz in einem Röhrchen, wobei die in den einzelnen

Gläschen hängen bleibenden Schmutztheilchen vorsichtig herausgespült und mit der Hauptmenge vereinigt werden. Die Controlprobe wird ebenso behandelt. Die Milch mit dem Schmutze wird nun abermals centrifugirt, die über letzterem befindliche Milch abgehebert und die Schmutzbestandtheile mittelst eines Asbeströhrchens analog wie das Kupferoxydul abfiltrirt und nach dem Auswaschen bei 105° getrocknet. Verf. beobachtete übrigens bei Versuchen mit Milch, welcher eine bekannte Menge Schmutz zugesetzt wurde, dass ein Theil des Schmutzes (14,67 Proc.) sich aufgelöst hatte. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 678.) *st*

Ein Beitrag zur Kenntniss der Veränderung der Butter durch Fettfütterung.

Von G. Baumert und F. Falke.

Um den Einfluss, welchen verschiedene Fette auf die Eigenschaften der aus der betreffenden Milch gewonnenen Butter ausüben, aufzuklären, wurden 2 Kühe (eine Schwyzer und eine Holländer) in 5 Perioden von je 20 Tagen verschieden gefüttert. Zunächst erhielten die Kühe Heu und entfettetes Rapsmehl, alsdann ausser diesem Grundfutter Sesamöl, in der 3. Periode Cocosöl, hierauf Mandelöl und schliesslich wieder das Grundfutter. Die Oele wurden in Form von Emulsionen gereicht. Die während der verschiedenen Perioden aus dem noch süssen Rahm gewonnene Butter zeigte folgende Zusammensetzung:

	Zahl der Proben.	Refraction.	Köttstorfer'sche Zahl.	Meissl'sche Zahl.	Jodzahl.
I. Fütterung ohne Zusatz von Fett.					
Schwyzer Kuh	10	max. + 2,3°	228,0	31,9	45,4
		min. + 0,5°	222,0	30,5	43,1
Holländer Kuh	10	max. + 2,9°	226,0	30,69	46,3
		min. + 1,5°	222,0	28,7	44,1
II. Fütterung mit Beigabe von Sesamöl.					
Schwyzer Kuh	11	max. + 6,1°	208,0	19,9	56,2
		min. + 4.8°	200,0	14.8	50,8
Holländer Kuh	11	max. + 6,4°	210,0	18,6	54,9
		min. + 4,4°	203,0	13,7	51,1
III. Fütterung mit Beigabe von Cocosöl.					
Schwyzer Kuh	10	max. — 1,1°	260,0	20,5	38,2
		min. — 0,2°	224,0	19,4	35,1
Holländer Kuh	10	max. — 1,7°	234,0	20,0	37,9
		min. — 0,2°	224,0	17,8	31,3
IV. Fütterung mit Beigabe von Mandelöl.					
Schwyzer Kuh	10	max. + 4,2°	213,0	20,3	52,7
		min. + 3,1°	203,0	18,0	49,6
Holländer Kuh	10	max. + 4,7°	210,0	16,7	55,5
		min. + 3,9°	204,0	14,5	52,9
V. Fütterung ohne Zusatz von Fett.					
Schwyzer Kuh	6	max. + 3,8°	222,0	24,3	44,9
		min. + 2,5°	213,0	19,9	38,9
Holländer Kuh	6	max. + 3,8°	222,0	26,4	46,1
		min. + 3,5°	213,0	21,2	43,5

Wie diese Zahlen zeigen, erleidet das Butterfett durch die Fettfütterung nicht nur tiefgreifende Veränderungen, sondern diese Veränderungen vollziehen sich auch in der Richtung, welche durch die charakteristischen Zahlen der angewandten Fette angezeigt ist, d. h. die durch die Sesam-, Cocos- und Mandelölfütterung erhaltenen Butterfette verhalten sich wie Gemische von Butterfett und den betreffenden Fetten. Es sprechen somit diese Resultate gegen die von Soxhlet vertretene Ansicht, nach welcher das Nahrungsfett nicht direct in die Milch übergeht, sondern Körperfett in dieselbe gelangen lässt; denn hiernach müsste das Butterfett, auch bei der Fütterung verschiedener Fette, stets die gleichen, dem Rindstalg ähnlichen Zahlen aufweisen. Was die Baudouin'sche Reaction in der bei Sesamölfütterung erhaltenen Butter anbetrifft, so konnte mit Furfurol und Salzsäure in keinem Falle die für Sesamöl charakteristische Rothfärbung erhalten werden. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1898.* 1, 665.)

Dass die Resultate der Verf. bei den Nahrungsmittel-Chemikern besondere Freude erwecken werden, dürfte Niemand behaupten, im Gegentheil wird die Beurtheilung einer Butter auf Grund der bekannten Zahlen, besonders Vertheidigern gegenüber, bedeutend erschwert werden. *st*

6. Agricultur-Chemie.

Die Zucht des Zuckerrohres.

Von Kobus.

Von der Ueberzeugung ausgehend, dass sich die Qualität des Rohres durch Zuchtwahl ebenso verbessern liesse, wie die der Rübe, hat Kobus in Gemeinschaft mit Boer, Blank und Rombouts etwa 10000 einzelne Rohre untersucht und auf Grund der Ergebnisse (die in zahlreichen Tabellen und 18 Diagrammen niedergelegt sind) Zuchtversuche angestellt. Diese führten zum Resultate, dass hoher Zuckergehalt, und vermuthlich auch hohes Stengelgewicht, erbliche Eigenschaften sind und einander parallel gehen, sodass die Nachkommen der zuckerreichsten Stengel auch das grösste Erntegewicht ergeben. *(Diese Schlussfolgerungen sind für die Praxis von grösster Wichtigkeit, und Verf. hat sich durch diese mühevolle Arbeit ein grosses Verdienst erworben.)* (D. Zuckerind. *1898.* 23, 1497.) λ

Stickstoff- und Aschengehalt von Rübenproben 1898.

Von Herzfeld.

48 Proben ergaben als Durchschnittsgewicht der Rüben 132—462 g, der Rübenblätter 217—720 g; Zuckergehalt in der Rübe 7,7—16,7 Proc., Presssaft: 12,9—20,3° Brix, 9,8—18,9 Proc. Zucker, 75,6—92,2 Reinheit. Die frische Rübe enthält: 3—6,03 Proc. Mark, 0,14—0,27 Proc. Stickstoff, 0,63—2,22 Proc. kohlensaure Asche. Die Asche des mit Wasser ausgelaugten Rübenbreies enthält 0,10—1,54 Proc. Asche, so dass sich für den Saft aus der Differenz 0,24—1,75 Proc. lösliche Asche berechnet. Die Zahlen gehen sehr weit aus einander und gestatten keinerlei bestimmte Schlüsse. (Ztschr. Zuckerind. *1898.* 48, 827.) λ

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Werthbestimmung aromatischer Wässer.

Von K. Dieterich.

Verf. wendet sich gegen das Verfahren, die Bestimmung des Gehaltes eines aromatischen Wassers an ätherischem Oele als maassgebend für dessen Güte hinzustellen. Solle eine Bestimmungsmethode für die Beurtheilung der aromatischen Wässer geschaffen werden, so dürfe man nicht nur das ätherische Oel in Betracht ziehen, sondern man müsse auch die anderen, zweifelsohne wirksamen, natürlichen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile der betr. Pflanze berücksichtigen. Hierzu gehörten in erster Linie die Pflanzenwachse. (Pharm. Central-H. *1898.* 39, 772.) *s*

Ueber die Methode der Unterscheidung von Extractum Belladonnae und Extractum Hyosciami.

Von W. D. Ellram.

Zur Unterscheidung von Extractum Belladonnae und Hyosciami ist die Vitali'sche Reaction nicht verwendbar, da sie mit den wirksamen Bestandtheilen beider die gleiche Reaction giebt. In einer früheren Arbeit über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten in Pflanzen[5]) fand Verf., dass die einzelnen Theile der Belladonna nur sehr geringe Mengen Nitrate enthielten. Es gelang ihm daher auch nur in einer von drei Proben Extractum Belladonnae, Spuren von Nitraten nachzuweisen, während im Extractum Hyosciami der Nachweis von Nitraten durch Diphenylamin und Brucin und Schwefelsäure in 0,5—2-proc. Lösung stets positive Resultate gab. Bei der Diphenylaminreaction sind selbstredend alle oxydirend wirkenden anorganischen Verbindungen ausgeschlossen. Mit diesem verschiedenen Verhalten glaubt Verf., eine Unterscheidung genannter Extracte von einander zu ermöglichen, da der wenig unterschiedliche Geruch nicht hinreichend ist. (Farmaz. Journ. *1898.* 2, 437.) *a*

Ueber Orthoform und „Orthoform neu".

Von F. Klaussner.

„Orthoform neu" ist dem Orthoform isomer, nämlich *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäuremethylester. Die Wirkung beider Präparate ist die gleiche. Das neue Präparat zeichnet sich dadurch aus, dass es ein gleichmässig feines, weniger zusammenbackendes und reiner weisses Pulver ist, als das alte, vor dem es auch den geringeren Preis voraus hat. (Münchener medicin. Wochenschr. *1899.* 45, 1338.) *sp*

Untersuchungen über Aspidium spinulosum[6]).

Von E. Poulsson.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen wurden aus dem ätherischen Extracte der Wurzel von Aspidium (Polystichum) spinulosum 5 Körper isolirt, welche in chemischer und pharmakologischer Beziehung dem Filicin nahe verwandt sind. Dieselben sind sämmtlich in Wasser unlöslich, in Aether, Essigäther, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton mehr oder weniger leicht, in Aethyl- und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig, beim Erwärmen reichlich löslich. Die alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchlorid roth bis braun gefärbt. Die Körper lösen sich ferner in Aetzalkalien bei nicht zu grosser Verdünnung, nur wenig in kohlensauren Alkalien. Die alkalischen Lösungen sind in der Hitze meist zersetzlich. Die klaren Lösungen in conc. Schwefelsäure färben sich bei vorsichtigem Erwärmen tiefroth und verbreiten dabei intensiven Buttersäuregeruch. Das allgemeine Verhalten ist dasjenige schwacher Säuren.

1. Polystichin $C_{32}H_{14}O_9$ wurde bereits als „gelbe Polystichumsäure" beschrieben. Es verbindet sich mit Anilin und Phenylhydrazin zu krystallinischen Verbindungen vom Schmelzp. 132° bezw. 200—203°. 2. Polystichalbin $C_{32}H_{26}O_9$ früher als „weisse Polystichumsäure" beschrieben. Die Anilinverbindung schmilzt bei 175°, die des Phenylhydrazins bei 179°. 3. Polystichinin $C_{18}H_{22}O_8$ krystallisirt aus Aceton, schöner noch aus Essigäther in atlasglänzenden, farblosen Tafeln, aus Alkohol in centimeterlangen weissen Nadeln, schmilzt bei 110,5° und zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter stürmischer Gasentwickelung. Es löst sich langsam und ohne Gasentwickelung in verdünnter Natriumcarbonatlösung; die Lösung färbt sich innerhalb einiger Stunden tief burgunderroth. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung bei anhaltendem Kochen reducirt. Die Verbindung mit Anilin schmilzt unscharf bei 110—113°. Die Identität mit dem von Böhm beschriebenen Aspidinin vom Schmelzp. 110° er-

[5]) W. Ellram, Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscherges. *1895.* 9, 105.
[6]) Vergl. auch Chem.-Ztg. *1898.* 22, 872.

scheint zweifelhaft. 4. Polystichocitrin $C_{15}H_{22}O_9$ krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, glänzenden, intensiv citronengelben Blättchen, aus Alkohol und Aceton in feinen, verfilzten Nadeln. Es fängt bei 80—82° an, weich zu werden, erscheint bei 85—86° halbflüssig, wobei schon Gasentwickelung bemerkbar ist, wird bei weiterem Erhitzen wieder fester, um endlich bei 150—155° klar zu schmelzen. Die alkoholische Lösung ist gegen Lackmus neutral. Das beim Erhitzen entwickelte Gas scheint Kohlensäure zu sein. Die Anilinverbindung schmilzt bei 117—118°. 5. Polystichoflavin $C_{14}H_{30}O_{11}$ (?) krystallisirt aus Methylalkohol in rein gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 158—158,5°. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte rasch.

Polystichin liefert beim Erhitzen mit Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub (zur Vermeidung der Oxydation) Polystichinsäure, welche sich an der Luft leicht zu Erythropolystichinsäure oxydirt, Polystichinol $C_{21}H_{30}O_9$, ein Phenol und n-Buttersäure. (Arch. experim. Pathol. *1898.* **41**, 246.) *sp*

„Stärkefreie" Glutenpräparate. Von A. J. Cownley. (Pharm. Journ. *1898.* **61**, 327.)

Cinchonae rubrae cortex. (Pharm. Journ. *1898.* **61**, 350.)

Die ehemaligen Panaceen. Das Guajakholz. Von Cabanès. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* **136**, 464, 542.)

Zur Einführung des Paraguay-Thees. Von P. Siedler. (Pharm. Ges. Ber. *1898.* **8**, 328.)

Empfehlenswerthe Form der Verordnung von Extractum Filicis. Von F. Miehle. (Apoth.-Ztg. *1898.* **13**, 777.)

Ueber Magnesiumhydroxyd als Antidot der arsenigen Säure. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1898.* **36**, 763.)

Ueber Hühnereiweiss. Von K. Dieterich. (Pharm. Central-H. *1898.* **39**, 789.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Eiweisssynthese in grünen phanerogamen Pflanzen.

Von Barthold Hansteen.

1. Das Licht ist keine direct nothwendige Bedingung für das Zustandekommen der Eiweissbildung im grünen Pflanzenkörper der Phanerogamen. Dieselbe wird auch im Dunkeln und unabhängig von der Jahreszeit vor sich gehen, wenn gewisse geeignete Vegetationsbedingungen vorhanden sind; nämlich, wenn in der lebenden Pflanzenzelle a) Asparagin, Glutamin, Harnstoff, Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat mit Traubenzucker zusammentrifft; b) Asparagin, Harnstoff, Ammoniumchlorid oder -sulfat mit vorhandenem reducirenden Zucker überhaupt zusammentrifft (Ausnahme bildet jedoch Maltose gegenüber Asparagin); c) Harnstoff oder Glykokoll mit Rohrzucker (wahrscheinlich mit nichtreducirendem Zucker überhaupt) zusammentrifft. 2. Die chemische Natur des augenblicklich vorhandenen Kohlenhydrats ist für den Aufbau der Amide oder Amidosäuren zu Eiweiss durchaus nicht gleichgültig; von ihr hängt es in erster Linie ab, ob die Eiweisssynthese stattfindet oder nicht. 3. Die verschiedenen Stickstoffverbindungen sind als Eiweissmaterial nicht physiologisch äquivalent. Am besten geht die Synthese aus Harnstoff vor sich, danach folgen der Reihe nach: Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Glykokoll, Asparagin, Glutamin. Dagegen eignen sich Leucin, Alanin, Kreatin, Kalium- oder Natriumnitrat nicht für die Eiweissynthese unter Lichtabschluss in Lemna minor und wahrscheinlich auch nicht in anderen grünen Phanerogamen. 4. Die Alkalichloride haben auf das arbeitende Protoplasma einen derart regulirenden Einfluss, dass dieses, je nach der Menge der in der Zelle augenblicklich vorhandenen Chloride, bald zur Production von Eiweiss und Verbrauch bezw. Aufspeicherung von Kohlenhydraten in einem für die Pflanze zweckmässigen Verhältnisse geneigt ist, bald aber auch zu einer abnorm starken Aufspeicherung von Kohlenhydraten auf Kosten der Eiweissbildung, und bald endlich zu einer gesteigerten Eiweissproduction auf Kosten der vorhandenen Kohlenhydrate. — Bei der Düngung mit Chlorkalium bezw. Chlornatrium wird es von der zugeführten Chloridmenge abhängen, ob die Production von Pflanzensubstanz qualitativ normal verläuft, oder ob sie grösser oder kleiner als normal wird. Dieselbe Chloridmenge im Nahrungssubstrat hat in dieser Beziehung auf verschiedene Pflanzen eine verschiedene Wirkung. (Christiania Videnskabs selskabs Skriften *1898.* I, No. 3.) *sn*

Ueber den Eiweissstoff des Weizenklebers.

Von K. Morishima.

Verf. suchte festzustellen, ob die Eiweisskörper des Weizenklebers sich völlig phosphorfrei darstellen liessen, und gelangte zu dem Resultate, dass der Kleber überhaupt nur einen Eiweisskörper enthält, den er Artolin nennt, und dem die Zusammensetzung $C_{185}H_{290}N_{50}SO_{58}$ zukommt. Dasselbe wurde als Salzsäureverbindung $C_{185}H_{290}N_{50}SO_{58}.2\,HCl$ aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum ein schneeweisses, nicht hygroskopisches Pulver bildet. Neben dem Artolin findet sich ein in Alkohol nicht löslicher phosphorhaltiger Körper, der anscheinend an Basen, namentlich Kalk, gebunden und dem Artolin in wechselndem Verhältnisse beigemengt, die von Ritthausen beschriebenen Körper Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin und Glutencaseïn bildet. Ob dieser zu den Eiweissstoffen zu rechnen ist, sollen weitere Untersuchungen ergeben. (Arch. exp. Pathol. *1898.* **41**, 345.) *sp*

Aeusseres Zeichen der Vermehrung des Solaningehaltes in Kartoffeln.

Von Schnell.

Bei einer auf den Solaningehalt von Kartoffeln zurückgeführten Massenerkrankung von Soldaten konnte Verf. feststellen, dass die fraglichen Kartoffeln an den einzelnen Stellen kleine graue Punkte und Flecken zeigten, und dass an diesen Stellen der Solaningehalt grösser war, als an den weiss gebliebenen. Ob diese grauen Stellen auf Pilze und Bakterien zurückzuführen sind, und speciell auf welche Arten, konnte Verf. noch nicht feststellen. Die betreffenden Kartoffeln hatten — Anfangs Juni — starke Keimbildung gehabt, wie aus den beim Schälen zur Entfernung der Keimlinge gemachten ziemlich bedeutenden Einschnitten hervorging, und zeigten ungefähr den 6-fachen Gehalt an Solanin gegenüber dem gewöhnlich vorhandenen, der im Juni durchschnittlich 0,0064 Proc. beträgt. (Apoth.-Ztg. *1898.* **13**, 775.) *s*

Ueber giftig wirkende Alkaloide einiger Boragineen.

Von Karl Greimer.

Aus Cynoglossum offic., Anchusa offic. und Echium vulgare wurde ein Alkaloid Cynoglossin von curareartiger Wirkung gewonnen, aus Symphytum offic. ein Alkaloid, das in seinem chemischen Verhalten mit Cynoglossin völlig übereinstimmt, aber nicht curareartig, sondern lähmend auf das Centralnervensystem einwirkt, und das vorläufig als Symphyto-Cynoglossin von jenem unterschieden wird. Daneben fand sich in den genannten Arten ein Glykoalkaloid, chemisch an das Solanin erinnernd und durch eine auf das Centralnervensystem gerichtete, lähmende Wirkung ausgezeichnet. Dieser Körper, Consolidin genannt, wird durch Erwärmen mit Säuren in Glykose und ein neues Alkaloid, Consolicin, gespalten, welches ähnlich wie Consolidin, aber etwa dreimal so stark wirkt. Das Consolicin scheint auch in den Pflanzen präformirt zu sein. Die Auffindung dieser verschiedenen Körper dürfte die Widersprüche in den bisherigen Angaben über Boragineenbestandtheile aufklären. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 287.) *sp*

Untersuchungen über Gerstenmalzdiastase.

Von H. Seyffert.

Neuere Arbeiten und Beobachtungen lassen die Ansicht wahrscheinlich erscheinen, dass die im Malze vorkommende, die Verzuckerungsproducte der Stärke liefernde Diastase kein einheitlicher Körper ist. Um Aufschluss über diese Verhältnisse zu bekommen, studirte Verf. in Fortsetzung seiner Arbeit[7]) die Verzuckerung verschiedener Stärkederivate unter Anwendung bekannter Diastasemengen, darauf Messung der geleisteten diastatischen Arbeit durch Bestimmung des Zuckerzuwachses in den verzuckerten Flüssigkeiten. Zu den Versuchen wurde 1. feinste Kartoffelstärke, 2. Lintner's lösliche Stärke, 3. ein der Hauptsache nach aus Erythrodextrin bestehendes Präparat und 4. Amylodextrin verwendet. Malzinfus und Diastasen gelangten in Lösungen, die pro 1 ccm 1 diastatische Einheit (nach Lintner bestimmt) enthielten. Aus einer grossen Reihe von Versuchen lässt sich ersehen, dass die verschiedenen Diastasepräparate nicht identisch in ihrer Wirkung mit Malzinfus sind, und dass mindestens 3 Enzyme existiren müssen, die bei dem Stärkeabbau in verschiedener Weise thätig sind. Ferner wurde auch das verschiedene Kleisterverflüssigungsvermögen der äquivalenten Diastaselösungen festgestellt. Es wird sich in Zukunft nicht mehr um das Problem handeln, „reine Diastase" darzustellen, sondern die Enzyme von einander zu trennen. Es muss mit der Eventualität gerechnet werden, dass vielleicht ein Enzym existirt, welches Stärke selbst gar nicht oder doch äusserst schwach, dagegen Dextrin oder Maltosedextrin etc. sehr kräftig abbaut. (Ztschr. ges. Brauw. *1898.* **21**, 611.) *p*

Zur Frage der alkoholischen Gährung ohne Hefezellen.

Von Hans Abeles.

Buchner hat bekanntlich Versuche veröffentlicht, bei denen die Action von belebten Theilchen durch Zusatz von Protoplasmagiften, durch hohe Zucker- oder Glycerin-Concentrationen ausgeschaltet sein sollte. Der Presssaft vermag unter solchen Bedingungen, also namentlich bei so hohen Giftzusätzen, welche die Thätigkeit lebender Hefe gewöhnlich coupiren, noch seine Wirkung zu entfalten. Hierbei ist nun ein Umstand ausser Acht gelassen worden, der sich dem Verf. als ausschlaggebend erwies: Die Giftwirkung auf das geformte Ferment ist nicht allein, wie häufig angenommen wird, nur von der Giftconcentration, sondern in noch höherem Maasse von den Mengenverhältnissen zwischen Protoplasma und Gift abhängig. Da wir nun in dem Presssafte einen äusserst reichen Gehalt an organischer Materie vor uns haben, von welch letzterer bestimmt werden soll, ob sie von Giften in demselben Maasse beeinflussbar ist, wie das Plasma lebender Hefezellen, so muss man zum Vergleiche die fragliche Giftmenge auf das entsprechend grosse oder wenigstens annähernd entsprechende Hefequantum einwirken lassen. Thut man dies, so zeigt sich, dass in dem Verhalten gegen Protoplasmagifte zwischen Presssaft und lebender Hefe kein Unterschied besteht. Auf die Versuche des Verf., die mit Natriummetaarsenit, Chloroform, Toluol und Ammoniumfluorid angestellt wurden, kann hier nicht näher eingegangen werden. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* **22**, 146.

zur Zeit die Erklärung der Gährkraft des Presssaftes durch die Annahme überlebenden Protoplasmas als die besser gestützte erscheint. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 2261.) *β*

Ueber die Frage der Zersetzung des Milchfettes bei der Käsereifung.

Von H. Weigmann und A. Backe.

Nachdem O. Henzold in Gemeinschaft mit Weigmann festgestellt, dass das Fett im Käse seiner Hauptmenge nach von der bei der Reifung stattfindenden energischen Zersetzung nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, begannen die Verf. weitere Untersuchungen darüber, ob das Fett überhaupt, also auch in geringerer Menge, eine Zersetzung erleidet. Der eingeschlagene Weg, um zum Beweise einer Zersetzung des Fettes im Käse zu gelangen, war folgender: Man nahm an, dass, wenn eine Zersetzung des Fettes, sei es durch eine Oxydation, sei es durch eine Verseifung oder durch eine sonstige indirecte Einwirkung, stattfindet, nicht nur flüchtige Fettsäuren, sondern auch die höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, freigelegt werden und entweder als solche oder gebunden an Ammoniak etc. vorhanden sein müssen. Es wurde daher untersucht, ob sich der Nachweis des Vorhandenseins solcher Fettsäuren führen liesse oder nicht. Untersucht wurden 8 Käsesorten verschiedenen Alters und verschiedener Herkunft, und es unterliegt keinem Zweifel, dass der Nachweis von freigewordenen, nicht flüchtigen Fettsäuren durch diese Untersuchungen erbracht ist. Damit darf auch als erwiesen angesehen werden, dass bei der Käsereifung eine Zersetzung des Fettes stattfindet, wenngleich nur eines Theiles desselben. — Durch die Untersuchungen Henzold's und Weigmann's ist gezeigt, dass der weitaus grösste Theil des Fettes unverändert bleibt. Durch die vorstehenden Untersuchungen ist nachgewiesen, dass bei den untersuchten Käsesorten zwischen 1—7 Proc. der aus Käse gewöhnlichen Reifegrades extrahirten Fettmasse aus höheren, nicht flüchtigen Fettsäuren bestehen. Der Grad der Zersetzung des Fettes hängt nicht blos vom Alter des Käses, sondern auch von der Intensität der Reifung der Sorte selbst ab. Ferner ist schon nach einer kurzen Reifezeit die Zersetzung des Fettes zuweilen so weit vorgeschritten, dass sie auch bereits die Glyceride der nicht flüchtigen Fettsäuren ergriffen hat. (Landw. Versuchsstat. *1898.* **51**, 1.) *ω*

Ueber die Abspaltbarkeit von Kohlenhydrat aus Eiweiss.

Von Otto Weiss.

Verf. hat nach dem von Pavy angegebenen Verfahren aus dem Hühnereiweiss einen Körper gewonnen, welcher dem von Pavy beschriebenen analog ist und getrocknet ein leicht zerstäubendes und in Wasser leicht lösliches Pulver darstellt. Der Körper zeigte einen Stickstoffgehalt von 1,8 Proc. und einen Aschegehalt von 1,2 Proc. Versuche, den Körper von Stickstoff zu befreien, misslangen. Der Körper war optisch inactiv, dagegen liess er sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Körper überführen, welcher die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts drehte und Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte. Die Lösung dieses Körpers bildete, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, in der Hitze ein Osazon, das sich in rosettenförmig gruppirten Nadeln ausschied, dessen Schmelzpunkt zwischen 179 und 191° C. lag. Destillirte man den Körper mit Salzsäure, so roch das Destillat nach Furfurol, ergab jedoch nicht die Furfurolreaction, sondern die des Methylfurfurols: Gelbfärbung von Anilinacetpapier, Grünfärbung bei Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure. Diese Eigenschaften des Körpers charakterisiren ihn als Methylpentose, was die Elementaranalyse des Osazons bestätigte. Aus derselben ergab sich die Zusammensetzung des Körpers $C_6H_{12}O_5$, also ein der Rhamnose isomerer Körper. Es gelang später auch, die Pentose selbst in farblosen, monoklinen Krystallen zu gewinnen, welche bei 91—93° C. schmolzen, sich in Alkohol und Wasser leicht lösten und frei von Stickstoff waren. Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass an der Constitution des im Hühnereierweissen enthaltenen Eiweiss, dessen bei Weitem grösste Menge aus Ovalbumin besteht, ein Kohlenhydrat, und zwar eine Methylpentose betheiligt ist. (Centralbl. Physiol *1898.* **12**, 515.) *ω*

Ueber ein in der Leber neben Zucker und Glykogen vorhandenes Kohlenhydrat.

Von J. Seegen.

Nachdem Verf. schon früher gelegentlich anderer Untersuchungen gefunden, dass nebst dem nach Brücke's Methode darstellbaren Glykogen in der Leber noch ein Körper vorhanden ist, der durch Säure in Zucker umgewandelt wird, stellte er von Neuem Untersuchungen an, um diese Frage endgültig zu entscheiden. Er hat sicher nachgewiesen, dass sich in der Leber noch ein zweites Kohlenhydrat vorfindet. Aus den mitgetheilten Versuchsresultaten ergiebt sich, dass das neue Kohlenhydrat, ebenso wie der Zucker selbst, als Product der eigenthümlichen Thätigkeit der Leberzelle zu bezeichnen ist. Dasselbe hat folgende Eigenschaften: 1. Es ist wie Zucker und Glykogen im Wasser löslich und wird mit diesen zwei Körpern durch Extraction mit Wasser aus der Leber gewonnen. 2. Es reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird aber durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in der geschlossenen Röhre in Traubenzucker umgewandelt. 3. Durch Alkohol wird das Kohlenhydrat aus der wässerigen Lösung gefällt. Die vollständige Ausfällung findet erst statt, wenn die Lösung 90 Proc. Alkohol und darüber enthält. 4. Bei Behandlung der Leber nach Külz-Brücke wird der neue Körper durch starken Alkohol nur zum kleinsten Theile mit dem Glykogen ausgefällt. 5. Das neue Kohlenhydrat ist in beträchtlicher Menge in der Leber enthalten und übersteigt sehr häufig die Menge des vorhandenen Zuckers und Glykogens. Verf. schlägt mit Rücksicht auf die gefundenen Eigenschaften des Körpers für denselben den Namen „Leberdextrin" vor. (Centralbl. Physiol. *1898.* **12**, 505.) *ω*

Ueber das Glutolin, ein Albuminoid des Blutserums.

Von Edwin S. Faust.

Aus verschiedenen Proben von Pferdeblutserum, einmal auch aus Rinderblutserum, und zwar aus dem bisher als Serumglobulin bezeichneten Gemenge, wurde ein Eiweisskörper isolirt, der zwischen den wahren Eiweisskörpern und den Glutinen eine Mittelstellung einnimmt. Von ersteren unterscheidet er sich durch den Mangel an durch Kochen mit alkalischer Bleilösung abspaltbarem Schwefel, sowie durch die relative Armuth an Schwefel überhaupt, von letzteren durch das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, während das Auftreten von Glykokoll unter den Producten der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren ihn dieser Gruppe nähert. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{204}H_{336}N_{60}SO_{70}$. Er ist unlöslich in Neutralsalzlösungen jedwelcher Concentration, nur löslich in Aetzalkalien und Ammoniak, daraus durch Säuren fällbar, giebt auf Zusatz von wenig Kupfer zur alkalischen Lösung ohne Erwärmen Biuretreaction, mit Millon's Reagens nur schwache Rothfärbung. Verf. nennt den neuen Körper Glutolin und vermuthet in ihm die Muttersubstanz, aus welcher das Bindegewebe und alle übrigen leimgebenden Bestandtheile der Gewebe entstehen. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 309.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss des Samandarins.

Von Edwin S. Faust.

Verf. stellte das Samandarin, das bekanntlich im Hautsecrete des Feuersalamanders (Salamandra maculosa) sich findet, durch Verarbeitung der ganzen Thierkörper her. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, das Präparat von Eiweiss, bezw. Albumosen und Peptonen, dadurch völlig zu befreien, dass die wässerige Lösung mit Baryt bis zur teigartigen Consistenz versetzt und die Masse mit Alkohol ausgezogen wurde. Es gelang nicht, das Samandarin oder Salze desselben krystallinisch zu gewinnen. Die Thierversuche ergaben, dass das Samandarin, das nach der angegebenen Reinigungsmethode kein Toxalbumin sein kann und auch durch die alkalische Reaction seiner Lösung sich als Base erweist, auf das Centralnervensystem wirkt; ferner wirkt es zuerst erregend, dann lähmend auf die automatischen Centren der Medulla oblongata, insbesondere auf das Respirationscentrum. Die Folgen dieser Erregungen zeigen sich in heftigen Convulsionen, beschleunigter Athmung, Erhöhung des Blutdruckes und Abnahme der Pulsfrequenz. Die anfangs gesteigerte Reflexerregbarkeit vermindert sich später und verschwindet zuletzt gänzlich. Es schliesst sich sonach das Samandarin der pharmakologischen Gruppe der sog. Krampfgifte an, unterscheidet sich von den bisher bekannten Gliedern dieser Gruppe aber dadurch, dass die Convulsionen, namentlich bei Fröschen, mit tetanischen Krämpfen untermischt sind. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 229.) *sp*

Bereitung des Diphtherietoxins.

Von C. H. H. Spronck.

Verf. hatte früher empfohlen, das Fleisch, welches zur Herstellung der Nährbouillon dienen soll, erst etwas faulen zu lassen, bis die Glukose zerstört ist. Im Laufe von Versuchen, die Zerstörung des Zuckers durch Hefe in schnellerer und besser präcisirter Weise zu bewirken, wurde die Wahrnehmung gemacht, dass die Entwickelung der Culturen und besonders die Toxinbildung viel reichlicher erfolgte, wenn bei der Herstellung des Nährbodens die Verwendung von Fleisch ganz vermieden und an Stelle der daraus hergestellten Bouillon Hefedecoct benutzt wurde. (Ann. de l'Institut Pasteur *1898.* **12**, 701.) *sp*

Zur Kenntniss der bei der Trypsinverdauung aus dem Casein entstehenden Producte. II. Von F. Röhmann. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 2188.)

Ueber die Schicksale des Haematineisens im thierischen Organismus. Von Kurata Morishima. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 291.)

Beiträge zur Kenntniss des Kohlenoxyddiabetes. Von Zoltán v. Vámossy. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 273.)

Ueber das Verhalten und den Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute. Von Erich Mayer. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 325.)

Nachweis von Chinin im Harne durch Pikrinsäure. Von A. Christomanos. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* **35**, 976.)

Zur Frage der Blutveränderungen im Gebirge. Mittheilungen über die neue, vom Luftdruck unabhängige Zählkammer für Blutkörperchen. Von G. Schroeder. (Münchener medicin. Wochenschr. *1898.* **45**, 1332.)

Biologische Studie über das Coronillin. Von Luigi Maramaldi. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* **136**, 586; Les Nouv. Remèdes *1898.* **14**, 457.)

Günstiger Einfluss des Erhitzens von Antidiphtherieserum auf die postserotherapeutischen Erscheinungen. Von C. H. H. Spronck. (Ann. de l'Institut Pasteur *1898.* **12**, 696.)

Lichtstrahlen als Heilmittel. Von S. S. Jewsejew. (Farmazeft *1898.* **6**, 689.)

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