Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 9. Februar 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 12.) No. 4. Jahrgang XXV.

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).

2. Anorganische Chemie.

Ueber das Phosphorsuboxyd.

Von A. Michaelis und K. v. Arend.

(Zweite Abhandlung.)

Durch eine Reihe sorgfältig ausgeführter Analysen war in der ersten Abhandlung[1]) gezeigt worden, dass dem Phosphorsuboxyd zweifellos die Formel P_4O zukommt. In Folge des verschieden gefundenen Phosphorgehaltes in der ersten Untersuchung und einer solchen von D. L. Chapman und F. A. Lidbury[2]) haben die Verf. eine weitere Untersuchung des Phosphorsuboxyds ausgeführt, die sich auch auf das vermittelst unterphosphoriger Säure hergestellte Suboxyd und auf den durch Belichtung erhaltenen, sog. Pedler'schen Phosphor erstreckte. Es war den Verf. bis jetzt jedoch unmöglich, auch nur annähernd analysenreinen rothen Phosphor durch Belichtung zu erhalten. Der rothe Phosphor ist in dieser Weise in grösserer Menge zuerst von A. Pedler durch die intensive Wirkung der Sonnenstrahlen in Indien dargestellt, leider aber nicht analysirt worden. Die Verf. erhielten aus einer concentrirten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff bei unseren Sonnenverhältnissen niemals einen rothen Phosphor. Die weiteren Untersuchungen haben die Angaben der ersten Mittheilung in jeder Beziehung bestätigt. Die Verf. heben noch hervor, dass grössere Mengen des Phosphorsuboxydes im Laboratorium am bequemsten vermittelst unterphosphorigsauren Ammoniums erhalten werden. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 259.) δ

Berichtigung.

Von A. Nabl.

Die vom Verf. unlängst[3]) für die Reaction von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate vorläufig aufgestellte Gleichung: $2Na_2S_2O_3 + HO.OH = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + S_2H.OH$ entspricht nicht dem thatsächlichen Befunde. Wie Verf. jetzt festgestellt hat, verläuft die Reaction, vorausgesetzt, dass das entstehende Alkali neutralisirt wird, fast quantitativ nach der Gleichung: $2Na_2S_2O_3 + HO.OH = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3554.) β

Ueber das Uranroth.

Von Volkmar Kohlschütter.

Die prachtvoll blutrothe Uranverbindung wurde in den meisten Fällen erhalten, wenn man die durch Schwefelammonium in Uranylsalzlösungen entstandene Fällung mit dem Ueberschuss des Fällungsmittels stehen liess. Patera[4]), der vor 50 Jahren zuerst über „rothe Uranverbindungen" berichtete, fällte salpetersaures und salzsaures Uranoxydsalz mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; die Farbe des voluminösen braunen Niederschlages ging beim Stehen in eine roth-braune, nach 24—48 Std. in eine dunkel blutrothe über. Später untersuchte Remelé den auf gleiche Weise gebildeten Körper genauer und schlug für das blutrothe Umwandlungsproduct des Uranoxysulfuretes den Namen „Uranroth" vor[5]). — Verf. hat nun die Entstehung und Zusammensetzung des Uranroths näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Uransäure wird durch Schwefelwasserstoff in alkalischer, neutraler und selbst schwach saurer Lösung reducirt. 2. Die Reduction kann auch bei Gegenwart von Alkali verhindert werden, wenn man die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaliuranat in überschüssiger Uranylsulfat- oder -nitratlösung vor sich gehen lässt. 3. Es entsteht auf diese Weise ein orange-gelber Körper, der für sich beim Behandeln mit Alkali eine blutrothe Substanz, das eigentliche „Uranroth" liefert. 4. Dieses Uranroth enthält die charakteristischen Bestandtheile im Verhältniss von 5U : 2S : 5R. 5. In ihm ist der gesammte Urangehalt als Trioxyd vorhanden. 6. Von den 5 Alkali-Atomen ist eines locker gebunden. Durch Abspaltung dieses einen Atoms geht das Uranroth über in die als Zwischenproduct erhaltene gelbe Verbindung, die auf 5 Mol. Uransäure 4 Atome Alkali, 2 Atome Schwefel enthält und als ein Körper von schwach saurer Natur die eigentliche Grundsubstanz des Uranroths bildet. 7. Der Schwefelgehalt dieser Verbindung wird beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure zur Hälfte als Schwefelwasserstoff, zur Hälfte als freier Schwefel abgespalten. Nach dieser Reaction ist ein Disulfidrest als ein Bestandtheil des Uranroths und als Träger des leicht beweglichen Alkali-Atoms anzunehmen. 8. In dem übrig bleibenden uran- und alkalihaltigen Rest $5UO_3 . 2R_2O$ sind die 4 Alkali-Atome des doppelten Austausches beim Behandeln mit Chloriden alkalischer Erden fähig, ohne dass der chemische Charakter der Verbindung geändert wird. Die 5 Uransäure-Molekeln sind daher zu einem Complex vereinigt, der sich als solcher an Umsetzungen betheiligt. Aus allem diesen geht hervor, dass der dem Uranroth zu Grunde liegenden Substanz die wesentliche Zusammensetzung $5UO_3 . 2R_2O . . H_2S_2$ zukommt. Diese dualistische Formel zu einer Constitutionsformel aufzulösen, bietet geringere Schwierigkeit, als es zunächst scheint. Man würde im Uranroth bezw. dessen Grundsubstanz ein Parauranat $U<^{(OH)_2}_{(O.UO_2OR)_4}$ anzunehmen haben; in dieses tritt weiter, unter Wasseraustritt, 1 Mol. H_2S_2 ein, so dass sich folgende Formeln ergeben:

$$U<^{OH}_{S-SH}_{(O.UO_2OR)_4} \qquad U<^{OH}_{S.SR}_{(O.UO_2OR)_4}$$

Gelbe Grundsubstanz. Uranroth.

Die dem Uranroth in letzter Linie zu Grunde liegende saure Verbindung $U<^{OH}_{S.SH}_{(O.UO_2OH)_4}$ würde vielleicht als eine Persulfoparauransäure zu bezeichnen sein. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 311.) δ

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride. Von W. v. Thiesenholt. (Journ. prakt. Chem. *1901.* **63**, 30.)

Ueber das Cerium. Von G. P. Drossbach. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3506.)

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz.

Von A. de Jong.

Trägt man in Brenztraubensäure, welche vortheilhaft durch Destillation einer Mischung von 250 g saurem Kaliumsulfat, 470 g Weinstein und 247 g conc. Schwefelsäure und Fractioniren des Rohproductes unter 15 mm Druck dargestellt wird, allmälich Ammoniumcarbonat bis zur Neutralisation ein und fügt hierauf nochmals die zum Neutralisiren angewendete Menge Brenztraubensäure hinzu, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser α-Acetamidopropionsäure $C_5H_9NO_3$ nach der Gleichung: $2C_3H_4O_3 + NH_3 = C_5H_9NO_3 + CO_2 + H_2O$. Dieser neue Körper bildet prachtvolle, farblose Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol lösen, in Aether dagegen unlöslich sind, und deren Schmelzpunkt bei 132—133° C. liegt. Synthetisch kann die α-Acetamidopropionsäure aus α-Amidopropionsäure und Essigsäureanhydrid durch 4-stündiges Erhitzen auf 70° erhalten werden, jedoch muss ein Ueberschuss an Essigsäureanhydrid vermieden werden, da dieses die α-Acetamidopropionsäure in einen syrupartigen Körper umwandelt. Die neue Säure bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Verbindungen. Gut krystallisiren von diesen das Ammonium-, Magnesium- und Silbersalz, die Salze der übrigen Erdalkalien sind krystallinisch, während die Salze des Kaliums und Natriums nur als Syrup erhalten werden konnten. Der in gewöhnlicher Weise aus α-Acetamidopropionsäure erhaltene Aethylester krystallisirt in hygroskopischen, bei 39—40° schmelzenden Nadeln und wird unter Einwirkung von Chlor in einen ölartigen Körper von der Formel $C_5H_8NO_3C_2H_4Cl$ übergeführt, welcher beim Erhitzen mit Salzsäure α-Acetamidopropionsäure liefert und auch durch Ammoniak, wahrscheinlich unter Bildung von Crotonaldehyd, zersetzt wird. Dieses Halogensubstitutionsproduct muss demnach das Chloratom in der C_2H_5-Gruppe des Esters haben. Das Amid der α-Acetamidopropionsäure, welches aus dem Ester durch Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, bildet kleine rhombische, bei 157 bis 158° schmelzende Krystalle. Die Verbindung der α-Acetamidopropionsäure mit Salzsäure besteht aus sehr leicht zersetzbaren Nadeln; beständiger ist das salpetersaure Salz $C_5H_9NO_3.HNO_3$, welches ebenfalls in Nadeln vom Schmp. 64—65° krystallisirt. Die wässerige Lösung dieser Verbindung spaltet sich beim Erhitzen in Essigsäure und in das

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* 23, 378.
[2]) Journ. Chem. Soc. *1900.* 75, 973.
[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* 24, 362.
[4]) Journ. prakt. Chem. *1850.* 51, 122.
[5]) Poggendorff's Ann. *1865.* 124 und 125, 209.

Nitrat der α-Amidopropionsäure. Durch Neutralisation des Nitrates der α-Acetamidopropionsäure mit Calciumcarbonat erhält man ein gut krystallisirtes Doppelsalz $(C_5H_8NO_3)_2Ca(NO_3)_2Ca + 6\,H_2O$. — Um zu entscheiden, ob die α-Acetamidopropionsäure ein Condensationsproduct des brenztraubensauren Ammoniums ist, oder ob die Säure durch Einwirkung der Brenztraubensäure auf brenztraubensaures Ammonium entsteht, wurde letzteres Salz in der Weise dargestellt, dass man zu einer abgekühlten Mischung von 25 g Brenztraubensäure und 25 g 99-proc. Alkohol 18 g Ammoniumcarbonat auf 1 Mal hinzusetzte und die Lösung rasch abgoss und mit Aether fällte, sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte. Das brenztraubensaure Ammonium bildet farblose, sich leicht roth färbende Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Unter einer Glocke mit Wasser verflüssigen sich die Krystalle bald, und es tritt Gasentwickelung ein. Trocknet man die erhaltene Flüssigkeit, so hinterbleibt eine gummiartige Masse, welche im Vergleich zu dem angewendeten brenztraubensauren Ammonium einen Gewichtsverlust von 22 Proc. erlitten und nach der Analyse die Formel $C_{11}H_{24}N_4O_8$ hatte. Die Bildung dieses Körpers kann durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden: $C_{11}H_{24}N_4O_8 = 4\,CH_3COCOONH_4 - CO_2 - 2\,H_2O$. Da die kleinen Kryställchen, welche die bei dem vorhergehenden Versuche erhaltene gummiartige Masse durchsetzten, nach der Reaction mit Silbernitrat ebenfalls nicht aus dem Ammoniumsalz der α-Acetamidopropionsäure bestehen konnten, so muss man annehmen, dass aus dem brenzweinsauren Ammonium kein α-acetamidopropionsaures Ammonium entsteht. Diese letztere Säure bildet sich daher durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf brenztraubensaures Ammonium. Der α-Acetamidopropionsäure giebt Verf. die Structurformel:

$CH_3.C = O$
|
NH
|
$CH_3 - CH.COOH$

. Eine Stütze erhält diese Formel einerseits durch die Spaltungsproducte der α-Acetamidopropionsäure (Essigsäure und α-Amidopropionsäure), andererseits durch die Synthese des neuen Körpers aus α-Amidopropionsäure- und Essigsäureanhydrid. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 259.) *st*

Ueber die polymere Phenylisocrotonsäure.

Von Rudolph Fittig.

Auf Veranlassung des Verf. hat K. Hadorff das Verhalten der Phenylisocrotonsäure gegen verdünnte Salzsäure geprüft. Hierbei wurde gefunden, dass schon beim Kochen mit recht verdünnter Salzsäure (1 Vol. käuflicher conc. Säure und 3 Vol. Wasser) eine Umwandlung der βγ-ungesättigten Säure in das isomere Phenylbutyrolacton stattfindet. Diese Umwandlung erreicht ihr Ende, sobald 65 Proc. der Säure in das Lacton übergegangen sind; es bildet sich dann ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den beiden Verbindungen, welches nicht überschritten werden kann. Letzteres wird auch kaum geändert bei Anwendung stärkerer Salzsäure; aber schon als ein Gemisch von 1 Vol. conc. Salzsäure mit 2 Vol. Wasser benutzt wurde, enthielt das Product ausser den beiden isomeren Verbindungen noch eine in Wasser und Aether sehr schwer lösliche Säure. Diese wurde isolirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 179° ohne Zersetzung schmolzen, und erwies sich als identisch mit der vom Verf. schon früher erhaltenen „polymeren Phenylisocrotonsäure". Derselben kommt die Formel $C_{20}H_{20}O_4$ zu, sie ist eine einbasische Lactonsäure. Die Constitution dieser Säure, die ihrer Zusammensetzung nach durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. Phenylisocrotonsäure und 1 Mol. Phenylbutyrolacton gebildet ist, ist noch nicht völlig aufgeklärt. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3519.) *β*

Ueber das Maleïnanilid.

Von W. van Dorp und P. van Haarst.

Wird das Phenylamid der Maleïnsäure

$CH - CONH.C_6H_5$
||
$CH - COOH$

einige Minuten mit der 6-fachen Menge Phosphoroxychlorid auf 100° C. erhitzt, so tritt Lösung des Amids ein, und auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff scheiden sich aus der abgekühlten Flüssigkeit gelbe Nadeln von der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_2 + PO_2Cl_2H$ ab. Wasser zersetzt diese gelben Krystalle unter Bildung von Maleïnanilid, welches ungelöst bleibt, und von Phosphorsäure und Salzsäure. Das aus Aethylalkohol umkrystallisirte Maleïnanilid von der Structurformel

$CH - CO - NHC_6H_5$
||
$CH - CO - NHC_6H_5$

löst sich leicht in warmem Methyl- und Aethylalkohol und auch in Aether, welcher mit Wasser gesättigt ist. Fügt man zu einer Lösung von Maleïnanilid in wasserfreiem Methylalkohol methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz $C_{16}H_{14}N_2O_2.HCl$ in gelben Nadeln ab, welche schon durch kaltes Wasser zersetzt werden. Beim längeren Kochen von salzsaurem Maleïnanilid mit Methylalkohol tritt Spaltung in Maleïnanil und salzsaures Anilin ein:

$CH - CO.NHC_6H_5$ ‖ $CH - CO.NHC_6H_5.HCl$ = $CH.CO$ ‖ $CH.CO$ $>NC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl$.

Das Maleïnanil zerfällt jedoch unter Einwirkung des methylalkoholischen Chlorwasserstoffs wieder unter Bildung von Phenylmaleïnaminsäuremethylester

$CH.CONH.C_6H_5$
||
$CH.COOCH_3$

. Wird das Maleïnanilid erhitzt, so lagert es sich in das isomere Fumaranilid $C_{16}H_{14}N_2O_2$ um, welches durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol und Waschen mit Benzol gereinigt werden kann, und dessen Schmelzpunkt bei 312° liegt. Aus der Mutterlauge des Reactionsproductes zwischen der Phenylmaleïnaminsäure und dem Phosphoroxychlorid konnte das Monochlorsuccinanil

$CCl - CO$
||
$CH_2 - CO$

$>NC_6H_5$ isolirt werden, das bei 118—119° schmilzt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 311.) *st*

Zur Diagnose der primären und secundären Aminbasen.

Von O. Hinsberg.

Das vom Verf. früher angegebene Verfahren zur Trennung und zum Nachweise primärer, secundärer und tertiärer Amine mittels Benzolsulfochlorids und Alkalilauge leidet an verschiedenen Unvollkommenheiten. Verf. glaubt nun, im β-Anthrachinonsulfochlorid ein Reagens gefunden zu haben, welches auch die Diagnose höherer fetter und hydrocyklischer Basen mit Leichtigkeit ermöglicht. Man verfährt folgendermaassen: Etwa 0,1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5-proc. Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man $1^1/_2$ Mol.-Gew. fein vertheilten Anthrachinonsulfochlorids ein, verreibt möglichst gleichmässig mit einem Glasstabe und schüttelt 2—3 Min. kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssige Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtrirt das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es (in Folge von Verunreinigungen der angewandten Base) gefärbt ist, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ein Theil (etwa 0,05 g) des Productes wird in der eben zureichenden Menge heissen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit $^1/_2$ ccm 25-proc. Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein secundäres Amin zur Anwendung kam; liegt ein primäres Amin zu Grunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelb-roth. Tertiäre Basen reagiren mit dem Anthrachinonsulfochlorid überhaupt nicht. Die Anthrachinonsulfochlorid-Methode wird wesentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfochlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyklischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an, sie eignet sich nur zum Nachweis, nicht zu einer quantitativen Trennung dieser Amine. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3526.) *β*

Ueber das sogenannte Diazoguanidin.

Von A. Hantzsch und A. Vagt.

Der auffällige Mangel an allen typischen Diazoreactionen gab Hantzsch und Smythe[6]) Veranlassung zu einer neuen Untersuchung des sogenannten Diazoguanidins, deren Ergebnisse kurz folgende sind: Diazoguanidinsalze, mit Aetznatron versetzt, liefern niemals, wie alle echten Diazoniumsalze, eine basische Substanz von der Natur der Diazoniumhydrate; auch mit überschüssigem Aetznatron erhält man niemals ein den Diazotaten entsprechendes Salz. Dagegen entsteht aus 1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 1 Mol. Natron eine nicht alkalisch reagirende Substanz, die durch mehr Natron selbst bei 0° momentan in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff gespalten wird, ohne Aetznatronzusatz aber ziemlich rasch in Amidotetrazol übergeht. Ferner wurde hierbei eine für die Chemie der Stickstoffverbindungen nicht unwichtige Synthese des Amidotetrazols entdeckt: Cyanamid und Stickstoffwasserstoff addiren sich in wässeriger Lösung langsam zu Amidotetrazol. Durch die von Hantzsch und Vagt im Anschluss an Smythe's unvollendete Arbeit fortgesetzten Untersuchungen ist Folgendes festgestellt worden: Die sogenannten Diazoguanidinsalze sind nichts Anderes als Salze des Carbamidimidazids

N<N ‖ N
/
C=NH
\
$NH_2.HX$

, sie entsprechen also einer Formel, die Thiele dem von ihm angenommenen hypothetischen Zersetzungsproducte seiner Diazoguanidinsalze zuschreibt.[7]) Mit dieser Formel sind Bildung, Verhalten und Zersetzung dieser Salze leicht und einwandsfrei zu erklären. Das sogenannte Diazoguanidin gehört also als Carbamidimidazid zu der grossen Klasse der von Curtius entdeckten Azide, von denen es nur in durchaus erklärlicher Weise, nämlich in Folge des Vorhandenseins der basischen Amidingruppe $C\ll^{NH}_{NH_2}$, durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, abweicht. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 339.) *δ*

Isodiazotirung von Arylaminen.

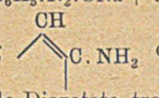
Von Eugen Bamberger und Ernst Rüst.

Vor einiger Zeit hatte Bamberger[8]) gezeigt, dass bei der Diazotirung des Anilins zunächst Isodiazobenzol entsteht, welches sich nachträglich unter der Einwirkung von Wasserstoff-Ionen in das

[6]) Smythe, Dissert. Würzburg. *1899.*
[7]) Lieb. Ann. Chem. *1892.* **270**, 10. [8]) D. chem. Ges. Ber. *1894.* **27**, 1948.

Diazoniumsalz umwandelt. In vorliegender Arbeit wird nun bewiesen, dass aromatische Basen auch bei der „alkalischen Diazotirung", d. h. bei der Behandlung mit Nitritestern und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen:

$$C_6H_5.NH_2 + C_5H_{11}O.NO + NaOC_2H_5 = C_6H_5.N_2.ONa + C_5H_{11}.OH + C_2H_5.OH,$$

dass also auch die Atomgruppirung  der Claisen'schen Nitritreaction zugänglich ist. Normale Diazotate treten bei der Reaction nicht auf. — Diese Isodiazotirung wurde ausgeführt mit Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin und *o*-Toluidin; beim Mesidin liess sich dieselbe (jedenfalls in Folge sterischer Hemmungen) nicht realisiren. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3511.) *β*

Ueber Selenderivate aromatischer Ketone.

Von Fr. Kunckell und R. Zimmermann.

A. Michaelis und Fr. Kunckell haben früher gezeigt[9]), dass sich das Selen leicht in eine Reihe organischer, namentlich aromatischer Verbindungen einführen lässt, wenn man auf dieselben Selentetrachlorid oder Selenoxychlorid einwirken lässt. Unter Anderem entstand durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf das Acetophenon in ätherischer Lösung ein Dichlorselenoacetophenon, $(C_6H_5COCH_2)_2SeCl_2$, in guter Ausbeute, das sich auch bildete, wenn eine Lösung von Selendioxyd in mit Salzsäure gesättigtem Aether mit dem Keton zusammengebracht wurde. Die Verf. haben nun versucht, diesem Dichlorid das Halogen zu entziehen und so das Selenoketon, $(C_6H_5COCH_2)_2Se$, selbst zu erhalten, was ihnen auch gelungen ist. Ferner haben die Verf. eine Diselenoverbindung, $(C_6H_5COCH_2)_2Se_2$, erhalten und eine Reihe weiterer Homologen dargestellt. Wie zu erwarten war, sind diese Selenoketone selbst bei Weitem beständiger als die Halogenderivate, die sich leicht unter Bildung von freiem Selen und Chlorketon zersetzen. In Verbindung mit der Thatsache, dass rein aromatische Ketone, wie Benzophenon, keine Dichlorselenketone liefern, wohl aber rein aliphatische Ketone, wie Aceton, geht hieraus wohl mit Sicherheit hervor, dass das Selen in den aliphatischen Rest eingetreten ist. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 281.) *δ*

Condensation von Ketonen mit Cyanessigester.

Von Gust. Komppa.

Dem Verf. ist die Condensation eines Ketons — welche Körperklasse bislang als nicht oder nur sehr schwer condensationsfähig galt — mit Malonitril und mit Cyanessigester gelungen. Beim Zufügen von wenig Diäthylamin zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Aceton und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester, unter Innehaltung gewisser Bedingungen, hat Verf. zwei neue krystallinische Körper erhalten, von denen der eine aus äquimolecularen Mengen der beiden Ausgangsmaterialien unter Austritt von Wasser entstanden ist:

$$(CH_3)_2CO + H_2C\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases} = (CH_3)_2C{:}C\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases} + H_2O;$$

der andere dagegen ist durch Condensation von 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Cyanessigester auf folgende Weise gebildet:

$$(CH_3)_2CO + \begin{matrix}H.CH\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\\H.CH\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\end{matrix} = (CH_3)_2C\begin{cases}CH\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\\CH\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + H_2O.$$

Diese beiden Substanzen können von einander, wie auch vom unveränderten Cyanessigester, durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum getrennt werden. Der erstere Körper, Dimethylmethylencyanessigester, krystallisirt sehr leicht in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 28°, der zweite Körper, Dimethylmethylendicyanessigester, bildet weisse, dünne Tafeln vom Schmp. 54° (Siedep. 187° unter 10 mm Druck) und giebt bei der Verseifung mit 50-proc. Schwefelsäure die *ββ*-Dimethylglutarsäure. Er bildet auch eine gelbe Natriumverbindung. — Verf. will diese neuen Cyanester zur Synthese von wichtigen Abbauproducten des Camphors und der Terpene verwenden und behält sich diesbezügliche Versuche vor. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3530.) *β*

Ueber die Einwirkung von *β*-Naphthol auf Aldehyde.

Von M. Rogow.

Verf. kann im Wesentlichen die Angaben von Claisen über die Condensation von Aldehyden mit Phenolen, welche im Verhältniss von 1 Aldehyd : 2 Phenolen stattfindet, bestätigen. *β*-Naphthol wirkt auf Vanillin so ein, dass sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_3 = C_6H_3(OCH_3)(OH)CHO + 2C_{10}H_7.OH - 2H_2O$ bildet, und nicht etwa ein Körper $C_{18}H_{14}O_3$, der nach der Gleichung

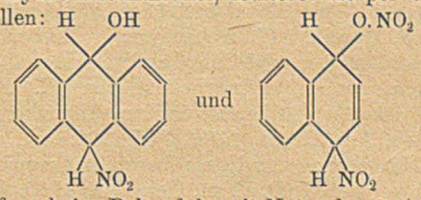
$$C_6H_3(OCH_3)(OH)CHO + C_{10}H_7.OH - H_2O = C_{18}H_{14}O_3$$

entstehen würde. Nach demselben Schema, wie mit Vanillin, condensirt sich *β*-Naphthol auch mit Piperonal, Cuminol, Anisaldehyd und Salicylaldehyd. Die erhaltenen Condensationsproducte werden näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3535.) *β*

Ueber Nitroanthracen.

Von Jacob Meisenheimer.

Nach Liebermann und Lindemann wirkt salpetrige Säure auf Anthracen derart ein, dass man, je nach den Arbeitsbedingungen, zwei verschiedene Producte erhält, das Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$, und das Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. Ersterer Körper dürfte nach des Verf. bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen das Dihydronitroanthranol, letzterer Körper dessen Salpetrigsäureester darstellen:



Beide Körper liefern beim Behandeln mit Natronlauge (ersterer nur zum Theil, letzterer ausschliesslich) eine Verbindung $C_{14}H_9NO_2$, der die genannten Autoren die Constitution eines Nitrosoanthrons zusprechen. Verf. beweist nun, dass dieses sogen. Nitrosoanthron nichts Anderes ist als das bisher vergebens gesuchte Nitroanthracen $C_6H_4\begin{cases}CH\\C\end{cases}C_6H_4$, NO_2. Denn bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper in Mesoanthramin übergeführt. Ferner kann, wie Verf. später berichten will, derselbe Körper auch durch directe Nitrirung des Anthracens unter geeigneten Umständen erhalten werden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3547.) *β*

Zur Kenntniss der Usninsäure. Circularpolarisation anderer Flechtensäuren.

Von H. Salkowski.

Verf. bezieht sich auf die Arbeit Widman's über die Usninsäure[10]) und geht auf einige Punkte jener Mittheilungen näher ein. Nach ihm übt die verwendete Flechtenspecies keinen so bedeutenden Einfluss auf den Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Usninsäure aus, wie ihn Widman diesem Umstande zuschreibt. Aus seinen Versuchen kommt Verf. zu dem Schluss, dass die Widman'sche Erklärung der Schmelzpunktsanomalien, wenigstens für die von ihm untersuchten Säuren, nicht haltbar ist, oder, vielleicht richtiger gesagt, dass die Voraussetzung, die Widman macht, „so weit es sich um das Umkrystallisiren sorgfältig gereinigter Säure handelt", nicht zutreffen kann. Schliesslich bleibt zur Erklärung der Schmelzpunktsanomalien doch keine andere Annahme übrig, als dass die betreffenden Säuren noch kleine Mengen von Verunreinigungen (vielleicht harziger Natur?) enthalten haben, die, zu klein, um auf die Drehung zu wirken (ausser in einzelnen Fällen), doch eine merkliche Erniedrigung des Schmelzpunktes hervorgebracht haben. Die Bestimmung der Drehung gewinnt unter diesen Umständen eine erhöhte Bedeutung für die Feststellung der Individualität einer Usninsäure. So weit ferner die Analysenzahlen der vom Verf. dargestellten Erdalkalisalze der Usninsäure einen Schluss erlauben, ist anzunehmen, dass die gelben, unlöslichen Salze nur zwei Aequivalente Metall enthalten. Das Strontiumsalz besteht grösstentheils aus einem solchen Salze, während das Baryumsalz noch reichlich einbasisches Salz enthält. Die erhebliche Ueberschreitung der Zahl 100 in der Summe der Bestandtheile spricht nicht gerade zu Gunsten der Formel $C_{18}H_{16}M^{II}O_8$, sondern mehr für $C_{18}H_{14}M^{II}O_7$. Zur Constitution der Usninsäure erwähnt Verf., dass die von ihm früher erhaltenen Spaltungsproducte beim Schmelzen der Usninsäure mit Kali, für welche er die Namen „Usnetinsäure" und „Usnetol" wählen möchte, zu dem in Widman's Usninsäureformel enthaltenen Radical C_8H_{11} möglicherweise in Beziehung stehen. Ausserdem hat Verf. noch einige andere Flechtensäuren auf Circularpolarisation untersucht. Die meisten erwiesen sich als optisch inactiv, nämlich: „Atranorsäure" aus Lecanora atra (Hudson), „Calicyn" aus Lepra flava auct., „Chrysophansäure" aus Gasparinia cirrhochroa (Ach.), „Pinastrinsäure" aus Cetraria pinaster (Scop.), „Solorinsäure" aus Solorina crocea (L.), „Usnolsäure" aus Usninsäure von Alectoria ochroleuca (Ehrh.) und „Vulpinsäure" aus Lepra chlorina (Ach.). Dagegen erwies sich als activ die „Rhizocarpsäure" aus 4 verschiedenen Flechtenspecies. Eine linksdrehende Rhizocarpsäure hat sich bis jetzt nicht gezeigt. Multirotation ist nicht beobachtet worden. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 97.) *δ*

Ueber das Ononin.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Franz v. Hemmelmayr.

Wie bereits Hlasiwetz fand, zerfällt das Ononin bei der Einwirkung von Barytwasser in der Siedehitze in Ameisensäure und Onospin, für welches jener Autor den Schmelzpunkt 162° angiebt, während derselbe nach des Verf. Beobachtung bei 172° liegt. Nach der Analyse des Verf. kommt dem Onospin die Formel $C_{28}H_{32}O_{12}$ zu. Weiter zerfällt nach Hlasiwetz das Onospin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen neuen, als Ononetin bezeichneten Stoff vom Schmelzpunkt 120°. Verf. hat nun den Versuch Hlasiwetz' unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, ist jedoch nie zu einem einheitlichen Producte gelangt, es handelt sich sicher um eine Mischung isomerer Körper. Die Spaltung des Onospins lässt sich nach dem Verf. durch folgende Gleichung veranschaulichen: $C_{28}H_{32}O_{12} = C_{22}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Weitere Untersuchungen sind im Gange. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3538.) *β*

[9]) D. chem. Ges. Ber. *1895.* **28**, 609; *1897.* **30**, 2823.

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 41.

Einige Bemerkungen über das Verhältniss der anorganischen Chemie zur organischen. Von A. Michaelis. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 276.)

Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. 13. Ueber Cyklopentadiëndibromide. Von J. Thiele. (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 296.)

Untersuchungen über die Constitution des Camphors und seiner Derivate. Von J. Bredt. (7. Abhandlung.) Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphor und Camphandichlorid und über Aufspaltung des Camphoceanringes. (Mitbearbeitet von F. Rochussen und J. Monheim.) Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung berichtet worden.[11]) (Lieb. Ann. Chem. *1900.* **314**, 369.)

Ueber die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3508.)

Ueber die Einwirkung der Nitrosacylamine auf primäre Basen. Von H. Apitzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3521.)

Ueber Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch activen Componenten. Von Hans Rupe und Max Ronus. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3541.)

Ueber eine Anlagerungsreaction bei Nitrilen. Von A. Eibner und Fr. A. Senf. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3549.)

Ueber *o,o*-Dichlorbenzidin. Von Paul Cohn. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3551.)

Ueber die Condensation der α-Benzylzimmtsäure zu α-Benzylidenhydrindon. Von B. Schmid. (Journ. prakt. Chem. *1900.* **62**, 545.)

Zur Kenntniss der *o*- und *p*-Chlorphenylessigsäure. Von H. Mehner. (Journ. prakt. Chem. *1900.* **62**, 554.)

Ueber Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylesters. Von W. Lax. (Journ. prakt. Chem. *1901.* **63**, 1.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die Titration des Alkaligehaltes in Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten.

Von H. von Huber.

Es wird zur Feststellung des Alkaligehaltes von Bäderlösungen zunächst das Hypochlorit am besten mit neutralem Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat reducirt, dann das Chromat mit Chlorbaryum als Baryumchromat ausgefällt und dann mit $\frac{n}{1}$-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator titrirt. Bei grösseren Mengen vorhandenen Alkalichromates wird der erhaltene Baryumchromatniederschlag filtrirt und ein aliquoter Theil titrirt. (Ztschr. Elektrochem. *1901.* **7**, 396.) *d*

Zur Kenntniss der Ueberchlorsäure.

Von C. Haeussermann und Alb. Sigel.

Die Ueberchlorsäure ist von Fraude als Reagens für Alkaloide empfohlen worden, indem sie z. B. Aspidospermin angreift und in einen rothen Farbstoff überführt. Ebenso soll die Ueberchlorsäure beim Erhitzen mit Strychnos-Alkaloiden eine gelbe bis rothe Färbung annehmen. Die Verf. zeigen nun, dass eine Ueberchlorsäurelösung, welche aus Silberperchlorat mit Schwefelwasserstoff hergestellt war, keine Farbenveränderung bei den genannten Alkaloiden hervorrief; die Ursache der Färbung ist sicher in einem Gehalte der käuflichen Säure an freiem Chlor oder niedrigeren Chlorsauerstoffverbindungen zu suchen. (D.chem.Ges.Ber.*1900.***33**,3598.) β

Bestimmung von Mangan und Kobalt als Phosphat.

Von H. D. Dakin.

Wie Zinksalze, so werden auch wässerige Lösungen von Mangan- und Kobaltsalzen durch Ammoniumphosphat in Ammoniumdoppelphosphate übergeführt, ohne dass grosse Mengen Ammoniumsalze zugegen sind. Es können daher ausser Zink auch Mangan und Kobalt durch Fällen mit Ammoniumphosphat quantitativ bestimmt werden. Zur Ausführung versetzt man die 100—150 ccm betragende, annähernd mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Mangan- oder Kobaltsalzes mit einer Ammoniumphosphatlösung, welche das 10—20-fache Ammoniumdiphosphat enthält, als Mangan bezw. Kobalt vorhanden ist. Die Flüssigkeit wird 10 bis 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das zuerst ausgefallene amorphe tertiäre Manganophosphat rasch in krystallinisches Manganoammoniumphosphat übergeführt wird. Bei Kobaltsalzen fällt zunächst ein amorpher violetter Niederschlag aus; derselbe wird jedoch bald tief blau und geht schliesslich in das schön krystallisirte rothe Kobaltammoniumphosphat über. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist und noch etwa $^1/_2$ Std. gestanden hat, filtrirt man durch einen Gooch-Tiegel, wäscht den Niederschlag mit einer heissen 1-proc. Ammoniumphosphatlösung und zur Verdrängung der letzteren mit verdünntem Alkohol aus. Das Mangan- bezw. Kobaltammoniumphosphat kann entweder durch 1—2-stünd. Trocknen bei 100—105° als Doppelsalz gewogen oder durch Glühen in das Pyrophosphat übergeführt werden. Zum Unterschiede von dem Zinkammoniumphosphat, welches wasserfrei ist, enthalten die analogen Verbindungen des Mangans und Kobalts 1 Mol. Wasser, das auch bei längerem Erhitzen auf 100—105° nicht entweicht. Bei dem aus Mangansalzen mit Ammoniumphosphat erhaltenen Niederschlage wurde durch eine Ammoniakbestimmung nachgewiesen, dass das tertiäre Salz vollständig in das Ammoniumdoppelsalz übergeführt ist. Damit man nach obigem Verfahren einwandfreie Resultate erhält, muss 1. ein genügend grosser Ueberschuss an Ammoniumphosphat vorhanden sein und 2. der abfiltrirte Niederschlag vollständig mit heisser 1-proc. Ammoniumphosphatlösung ausgewaschen werden. (Ztschr. anal. Chem. *1900.* **39**, 784.) *st*

[11]) Chem.-Ztg. *1900.* **24**, 858.

Einwirkung substituirter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zur quantitativen Zinkbestimmung.

Von W. Herz.

Vor einiger Zeit hat Verf. die Gleichgewichtserscheinungen in dem Systeme: $ZnSO_4 + 2\,NH_4OH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$ beschrieben. Nunmehr hat Verf. die Einwirkung substituirter Ammoniake auf Zinksalzlösungen studirt und mit derjenigen von Methylamin auf Zinksulfat begonnen. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Reaction

$$ZnSO_4 + 2\,NH_2CH_3HOH = Zn(OH)_2 + (NH_3CH_3)_2SO_4$$

innerhalb der Grenzen der Messbarkeit im Sinne von links nach rechts der geschriebenen Gleichung zu Ende verläuft. Diese Thatsache stimmt gut überein mit der die stärkere Basicität des Methylamins gegenüber dem Ammoniak anzeigenden hohen Dissociationsconstante, die Bredig zu 0,052 angiebt, also über 20 Mal so gross wie die des Ammoniaks. Auch die Reaction $ZnSO_4 + 2\,N(CH_3)_2H_2OH = Zn(OH)_2 + [N(CH_3)_2H_2]_2SO_4$ verläuft vollständig bis zu Ende. Diese Reaction unterscheidet sich aber von der mit Methylamin dadurch, dass das Zink mit Dimethylamin keine Complex-Ionen bildet, so dass das $Zn(OH)_2$ auch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Aus diesem Grunde muss sich das Dimethylamin zur quantitativen Bestimmung des Zinks eignen. Die quantitative Analyse wird in einfachster Weise folgendermaassen ausgeführt: Das in Wasser gelöste Zinksalz wird mit wässeriger Dimethylaminlösung im Ueberschuss versetzt und 2 Std. in der Kälte stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag sorgfältig vom Filter gebracht, das Filter verascht und nach dem Abkühlen Filterasche und Niederschlag kurze Zeit über dem Teclu-Brenner geglüht. Das Amin geht nicht verloren, sondern bleibt nach dem Filtriren des Niederschlages mit dem Anion des Zinksalzes in Lösung. Durch Destillation dieser Lösung mit Natronlauge wird das verbrauchte Dimethylamin wieder als freie Base regenerirt. (Ztschr. anorg. Chemie *1901.* **26**, 90.) δ

Eine schnelle und exacte Methode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Kiesen.

Von O. Heidenreich.

Um in Lösungen, welche viel Eisen enthalten, das Kupfer elektrolytisch zu bestimmen, empfiehlt Verf. als exactes und rasches Verfahren, das Kupfer zunächst mittels Aluminiums abzuscheiden und das wieder in Lösung gebrachte Metall der Elektrolyse zu unterwerfen. Man verfährt bei Kiesen in folgender Weise: 2—5 g des kupferhaltigen Kieses werden nach Lunge mit Königswasser behandelt und das Reactionsproduct zur Trockene eingedampft. Um die Salpetersäure vollständig zu entfernen, dampft man den Rückstand 3 Mal mit verdünnter Salzsäure ein, nimmt hierauf mit 5 ccm verdünnter Salzsäure und 10 ccm Wasser auf, bringt die Lösung in einen 500 ccm-Erlenmeyer-Kolben, verdünnt auf 100 ccm und setzt Aluminiumblech im Ueberschuss hinzu. Wird die Mischung gelinde im Sandbade erhitzt, so scheidet sich das Kupfer bald aus der Lösung ab. Sobald die Flüssigkeit in Folge der Reduction des Eisenoxydes farblos geworden ist, filtrirt man das ausgefällte Kupfer und das überschüssige Aluminium ab, wäscht das Filter sorgfältig mit heissem Wasser nach, trocknet und verascht es in einer Porzellanschale. Die Asche wird unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure gelöst und die filtrirte Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen. Die Methode eignet sich besonders für Erze mit geringem Kupfergehalt, und kleine Mengen Kobalt, Nickel, Zink und Blei sind ohne Einfluss auf die Resultate, da ein Theil dieser Metalle durch Aluminium gar nicht gefällt wird, und die durch Aluminium fällbaren Metalle sich nicht in saurer Lösung durch Elektrolyse abscheiden. Die vom Verf. nach obigem Verfahren ausgeführten Analysen, sowohl von reinen Schwefelkiesen, welche einen bekannten Zusatz von Kupfersulfat erhalten hatten, als auch diejenigen von verschiedenen kupferhaltigen Kiesen, in welch' letzteren das Kupfer noch durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, zeigten sehr gute Uebereinstimmung. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 15.) *st*

Ueber die volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat und über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink.

Von Charles A. Peters.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Kupferoxalat in Wasser unlöslich ist und durch mässige Mengen verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Auf dieses Verhalten hat neuerdings Bornemann ein Verfahren zur Trennung des Kupfers von Cadmium basirt[12]). Verf. hat das Verhalten des Kupfers gegen Oxalsäure in verschiedener Hinsicht untersucht und ist zu folgendem Resultat gekommen: Beträgt die in

[12]) Chem.-Ztg. *1899.* **23**, 565.

50 ccm einer Lösung als Sulfat vorhandene Quantität Kupfer mehr als die 0,0128 g CuO äquivalente Menge, so kann sie durch Zusatz von hinreichenden Mengen Oxalsäure — sogar in Gegenwart mässiger Quantitäten von Salpetersäure — vollständig als Oxalat ausgefällt werden. Kupfer kann von Cadmium, Arsen, Eisen und kleinen Mengen Zinn getrennt werden, indem man es durch Oxalsäure aus einer Lösung ausfällt, die auf 50 ccm 5 ccm starke Salpetersäure enthält. Da die Vollständigkeit der Fällung abhängig ist von dem Vorhandensein einer gewissen minimalen Kupfermenge, so kann diese Methode nicht angewendet werden, wenn das vorhandene Kupfer in 50 ccm weniger beträgt als die 0,0128 g CuO äquivalente Menge. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **26**, 111.) δ

Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten.

Von J. W. Mellor.

Wird eine Mischung von Cyansilber und cyansaurem Silber mit verdünnter Salpetersäure versetzt und schwach erwärmt, so setzt sich das cyansaure Silber in Silbernitrat, Ammoniumnitrat und Kohlensäure um: $AgCNO + 2HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$. Verwendet man eine Salpetersäure von bekanntem Gehalt und titrirt den Ueberschuss der Säure mit Alkali zurück, so lässt sich die Cyansäure berechnen. Titrirversuche, welche mit cyansäurehaltigem Cyankalium ausgeführt wurden, zeigten, dass Cyansäure bei volumetrischer Bestimmung des Cyankaliums mit Silbernitrat nicht störend wirkt. Zu letzterer Bestimmung empfiehlt sich die von Denigès vorgeschlagene Modification, bei welcher in ammoniakalischer Lösung gearbeitet wird und Jodkalium als Indicator dient. Zur Bestimmung der Blausäure und der Cyansäure im Cyankalium löst man 20 g des Salzes in 100 ccm Wasser und fügt, um die Carbonate abzuscheiden, eine Lösung chlorfreien Calciumnitrates hinzu. (Baryumnitrat kann keine Verwendung finden, weil das Baryumcyanat in Wasser unlöslich ist.) Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat auf 200 ccm gebracht. Zur Bestimmung der Blausäure verwendet man 10 ccm der Lösung, welche stark ammoniakalisch gemacht, mit einigen Tropfen einer 20-proc. Jodkaliumlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ titrirt wird. 1 ccm der Silberlösung entspricht = 0,013 g Cyankalium. Weitere 10 ccm der Cyankaliumlösung versetzt man zur Bestimmung der Cyansäure mit so viel conc. Silbernitratlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, d. h. bis alles Cyanid und Cyanat als Silbersalz gefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und nachdem derselbe mit eiskaltem Wasser ausgewaschen ist, mit 5 ccm $\frac{n}{1}$-HNO_3 versetzt und auf 50° C. erwärmt; alsdann filtrirt man, wäscht das Filter sorgfältig aus und titrirt das Filtrat mit $\frac{n}{1}$-KOH. Da nach obiger Gleichung 2 Mol. Salpetersäure 1 Mol. Cyansäure entsprechen, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{1}$-HNO_3 = 0,0405 g cyansaurem Kalium. Enthält ein Cyankalium Cyannatrium, so fallen selbstverständlich die Resultate zu hoch aus. Zur Bestimmung allenfalls vorhandener Chloride schmilzt man eine bekannte Menge Cyankalium mit einer Mischung von 1 Th. Kalisalpeter und 5 Th. Soda, welche in kleinen Mengen allmälich zugesetzt wird, im Porzellantiegel. Die Schmelze kocht man mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und bestimmt das Chlor in bekannter Weise. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 17.) *st*

Ueber die Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure.

Von M. Palladini.

Zur Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure aus einer Mischung der beiden Säuren wird bekanntlich die Mischung mit Essigsäure angesäuert und dann die Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung niedergeschlagen. Geeignete Versuche beweisen, dass unter diesen Umständen mit dem Calciumoxalat zum Theil auch Calciumtartrat niedergeschlagen wird, welches auch beim Kochen des Niederschlages mit starker überschüssiger Essigsäure nicht ganz gelöst werden kann. Die gewöhnliche Methode kann daher nicht zur quantitativen Bestimmung der beiden Säuren in einer Lösung benutzt werden. (Gazz. chim. ital. *1900.* **30**, 2. Vol., 446.) ζ

Bestimmung von Traubenzucker und Dextrin im Stärkezucker des Handels.

Von Lindet.

Durch Verbrennungsanalyse bestimmt man zunächst den Kohlenstoffgehalt des festen Stärkezuckers oder Syrups und rechnet die Proc. C auf $C_6H_{12}O_6$ um. In z. B. 5 g hat man also nun eine bekannte Menge $C_6H_{12}O_6$, die S heisse, und es ist dann S = x (Glykose) + y (Dextrin). Löst man nun die 5 g zu 100 ccm und polarisirt im 200 mm-Rohre, so ist die Drehung $R = \frac{x \times 52{,}5 \times 2}{100} + \frac{y \times 195 \times 2}{100}$, und aus diesen beiden Gleichungen berechnet man x und y; letzteren Werth, der zunächst in $C_6H_{12}O_6$ ausgedrückt ist, reducirt man auf $C_6H_{10}O_5$ durch Abzug von 10 Proc. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 294.)

Diese Methode setzt voraus, dass der rohe Stärkezucker nur einen Zucker (Glykose) und nur ein einheitliches Dextrin enthält, welches letztere die constante Drehung $[\alpha]_D = 195°$ besitzt; alle diese Annahmen sind aber unbewiesen und werden bekanntlich vielfach bestritten. λ

Apparat zur Rübenanalyse.

Von Herles.

Verf. fertigte einen neuen Apparat an (Construction noch nicht angegeben!), der es gestattet, aus Rüben und auch aus Rübenschnitten einen ganz ausserordentlich feinen Brei zu gewinnen, der eine sehr rasche, sichere und leichte Analyse der Rüben, Samenrüben, frischen Schnitte etc. ermöglicht und daher für analytische und Betriebszwecke grossen Nutzen verspricht. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 209.) λ

Entbleiung geklärter Zuckerlösungen mit Zinkstaub.

Von Pellet.

Wie Xhoneux findet auch Pellet dieses Verfahren für reine Rohrzuckerlösungen brauchbar; ist aber Invertzucker vorhanden, so soll entweder gar nicht geklärt werden oder nur mit neutralem Bleiacetat, dessen Ueberschuss man nur, falls polarisirt werden soll, entfernen muss, wozu sich am besten Soda oder Kochsalz eignet, nicht aber Natriumsulfat. (Sucr. Belge *1901.* **29**, 225.) λ

Reinheits-Bestimmung nach Molenda.

Von Herzog.

Verf. hält bei der Füllmassen-Analyse die Feststellung der Trockensubstanz und des wahren Quotienten mittels directer Wasserbestimmung (durch Austrocknen) für das beste und dabei keineswegs übermässig langwierige Verfahren. Molenda's Modification der Verdünnungsmethode hält er für unsicher und reich an Fehlerquellen, daher auch die Umrechnung des scheinbaren Quotienten auf den wahren mittels der umfangreichen Tabellen Molenda's für unnöthig; will man schon umrechnen, so genügt es nach Herzog, scheinbare Reinheiten von 40—60, 61—75, 76—80, 81—85, 86—90, 91—93, 94—96 um 2,3, 2, 1,5, 1,3, 1, 0,75, 0,50 zu vermehren. Hauptsächlich dürfte dies bei der Analyse von Abläufen, Melassen etc. in Betracht kommen, bei denen das Austrocknen schwierig oder umständlich ist. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 328.) λ

Verification geaichter Instrumente. Von Pellet und Buisson. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 296.)

Ueber die Fällbarkeit von Eiweiss im Harn bei Anwendung von Klärmitteln. Von B. Grützner. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ [13]) berichtet worden. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 77.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Polarisation und Reduction

Von A. Scheibe.

Nach dem Verf. wird die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung in der Milch durch Kalksalze wesentlich beeinflusst, und dieser Einfluss wird noch grösser, wenn man die Zuckerbestimmung in dem mittels Essigsäure bereiteten Serum ausführt, denn in diesem Falle kann der Kalkgehalt des Serums in Folge theilweiser Lösung des in der Milch nur suspendirten phosphorsauren Kalkes von 80 mg pro 100 ccm auf 157—176 mg steigen. Die Resultate, welche bei Zuckerbestimmungen in der Milch mit den kalkhaltigen und den vom Kalk befreiten Lösungen erhalten wurden, betrugen bei ersteren 0,06—0,11 g Zucker weniger, bei einem mit Essigsäure bereiteten Serum 0,15 g Zucker weniger, als in den vom Kalk befreiten Flüssigkeiten. Zur Abscheidung des Kalkes empfiehlt Verf. Fluornatrium. Zur Vorbereitung der Milch zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung werden 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, 10 ccm der Fehling'schen Kupfervitriollösung (69,28 g $CuSO_4$ pro 1 l), 3,5—4 ccm $\frac{n}{1}$-NaOH und hierauf 20 ccm einer kalt gesättigten Fluornatriumlösung zugesetzt und nach $\frac{1}{2}$-stünd. Stehen auf 500 ccm aufgefüllt. Zur Zuckerbestimmung verwendet man 50 ccm der filtrirten Lösung. Die unzuverlässigen Resultate, welche bisher bei der Zuckerbestimmung in der Milch nach dem optischen Verfahren erhalten wurden, führt Verf. einerseits auf den als Fällungsmittel der Eiweisskörper verwendeten Bleiessig zurück, welcher besonders störend auf das Drehungsvermögen des Milchzuckers einwirkt, andererseits auf das früher nicht berücksichtigte Volumen des Eiweissniederschlages. Zur Fällung der Eiweisskörper verwendet Verf. in diesem Falle eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung und 20-proc. Schwefelsäure. Erstere Lösung erhält man durch Schütteln von 55 g Quecksilberjodid mit 200 ccm einer 20-proc. Jodkaliumlösung, Auffüllen auf 500 ccm und Filtriren. Zur Vorbereitung der Milch zur Polarisation werden 75 ccm Milch mit je 7,5 ccm Quecksilberjodidlösung und Schwefelsäure versetzt, alsdann auf 100 ccm gebracht und nach dem Filtriren bei 17,5° C. polarisirt. Bei Verwendung eines 400 mm-Rohres entspricht 1 Saccharimetergrad = 0,16428 g Milchzucker. Zur Bestimmung des Volumens des Eiweissniederschlages bedient sich Verf. eines Milchzuckerzusatzes, indem zunächst 10 g Milchzucker unter Zusatz der bei der Eiweissfällung verwendeten Mengen Quecksilberjodidlösung und Schwefelsäure in Wasser gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und die Lösung polarisirt wird. Hierauf stellt man das Drehungsvermögen der mit Quecksilberjodid behandelten Milch fest, und schliesslich löst man in 75 ccm Milch unter Erwärmen 10 g Milchzucker, setzt nach dem Erkalten 0,5 ccm conc. Ammoniak hinzu, um die Multirotation des Milchzuckers aufzuheben, und nach weiteren 10 Minuten die bekannten Mengen Quecksilberjodidlösung und Schwefelsäure; alsdann wird auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt und polarisirt. Beträgt die Drehung

[13]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 88.

der reinen Milchzuckerlösung 60,45 Saccharimetergrade = 9,931 g Milchzucker, die Ablenkung der Milch 24 Saccharimetergrade = 5,257 g Milchzucker und die Drehung des Gemisches von Milch mit Milchzucker 88,3 Saccharimetergrade, so kommt der reinen Milchzuckerlösung die scheinbare Ablenkung von 88,3—24 = 64,3 Saccharimetergraden, entsprechend 10,563 g Milchzucker, zu. Aus diesen Daten ergiebt sich das Volumen des Eiweissniederschlages x aus der Proportion 100:10,563 = (100 — x):9,931 x = 6 ccm, oder das wirkliche Volumen der zur Polarisation verwendeten Flüssigkeit beträgt 94 ccm. Man findet also den wirklichen Zuckergehalt der Milch polarimetrisch durch Multiplication des scheinbaren Gehaltes von 5,257 mit 0,94 = 4,94 Proc. Arbeitet man nach obigen Angaben, so können bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung in der Milch, statt des jedes Mal zu bestimmenden Niederschlagsvolumens folgende Correcturen angebracht werden: Bei Magermilch ist der optisch ermittelte Zuckergehalt mit 0,97, bei Vollmilch mit einem Fettgehalt von 2,8—4,7 Proc. mit 0,94 zu multipliciren. Bei Rahm, dessen Fettgehalt zu grossen Schwankungen unterworfen ist, muss bei jeder Zuckerbestimmung die Ermittelung des Niederschlagsvolumens ausgeführt werden. Bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung in der Milch liegt der durch Nichtberücksichtigung des Niederschlagsvolumens auftretende Fehler in Folge der starken Verdünnung innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen; so beträgt der Feher bei Magermilch nur 0,01 Proc., bei Vollmilch 0,02 Proc., bei Rahm mit 13,2 Proc. Fett betrug die Differenz 0,06 Proc. Die vom Verf. in zahlreichen Milchproben vorgenommenen gewichtsanalytischen und polarimetrischen Zuckerbestimmungen zeigen sehr gute Uebereinstimmung; es dürfte daher die von verschiedenen Seiten aufgestellte Vermuthung, die Milch enthalte ausser Milchzucker noch ein weiteres rechtsdrehendes Kohlenhydrat, dessen Reductionsvermögen jedoch erheblich schwächer als dasjenige des Milchzuckers sei, ihre Hauptstütze (d. h. die früher beobachtete Differenz der gewichtsanalytischen und polarimetrischen Zuckerbestimmung) verloren haben. Wie Milch verhält sich auch das Colostrum, und Verf. hält die Behauptung Krüger's, nach welchem das Colostrum mehrere Zuckerarten enthalten soll, nicht für berechtigt. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 1.) *st*

Bestimmung der Wässerung von Weinen. Von Armand Gautier, Allyre Chassevant und Magnier de la Source. (Journ. Pharm. Chim. *1901.* 6. Sér. **13**, 14.)

6. Agricultur-Chemie.

Die zuckerhaltige Nutzpflanze „Burgu".

Von Chevalier.

Diese, vielleicht 1803 von Hornemann, bestimmt aber 1824 von Caillié, 1849 von Barth und 1864 von Duveyrier beschriebene Pflanze, die am Niger, Congo und Tschad-See, in geringerem Maasse auch am weissen Nil und Senegal verbreitet ist, gehört zu den Panicum-Arten und ist „Panicum Burgu" zu benennen. Sie bildet, für sich und mit ähnlichen Arten zusammen, riesige Schilfmassen, die zu Ende der nassen Jahreszeit oft Tausende von Hektaren in zusammenhängenden Flächen bedecken. Die Neger schneiden die Halme ab, trocknen sie in der Sonne, sengen die Blätter im offenen Feuer ab, zerkleinern die gut gewaschenen Stengel zu kleinen Stücken oder zu Pulver und laugen diese Masse in irdenen Gefässen durch Aufgiessen von heissem Wasser aus; die zuckerhaltige Lösung wird in grossen Massen frisch getrunken, durch Gährung in Alkohol und Essig übergeführt oder zu Syrup eingedickt. — Fast alle Theile der Pflanze finden ausserdem als Futter- und Nahrungsmittel weit verbreitete Anwendung. (Sucr. indigène *1901.* **57**, 75.)

Dass der Burgu-Saft, wie Chevalier annimmt, vorwiegend Rohrzucker enthalte, ist nach Allem, was man über andere verwandte Arten weiss, mindestens zweifelhaft. λ

Einfluss energischen Austrocknens des Bodens auf die Rübe.

Von Vaňha.

Dieses Austrocknen, das Verf. zur Vernichtung von Mikroben, Nematoden etc. empfahl, prüfte er durch Vegetationsversuche, aus denen er schliesst, dass es auf die Fruchtbarkeit günstig einwirkt und Menge, sowie Qualität der Rübe verbessert. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 207.)

Mit der Verallgemeinerung dieser Schlüsse wird man vorsichtig sein müssen, da der Wasserbedarf der Rüben zwar beim Vegetationsversuche beobachtet und rechtzeitig befriedigt werden konnte, im Grossen dies aber doch ganz ausgeschlossen ist. λ

Beizversuche mit Rübensamen.

Von Hoffmann.

Verf. gelangt zu Schlüssen, die völlig mit jenen Hollrung's übereinstimmen und diesem Verfahren wenig Werth beimessen. (Blätter f. Rübenbau *1901.* 8, 7.) λ

Das Aufschiessen der Rüben.

Von Hoffmann.

Als Ursachen der hierbei maassgebenden Wachsthums-Stockungen fand Verf., gelegentlich längerer Beobachtungen, hauptsächlich vorzeitige Aussaat, übergrosse Feuchtigkeit, Mangel an Sonnenschein und Anhäufung leicht löslichen stickstoffhaltigen Düngers. Doch ist das Problem ein sehr verwickeltes und lässt sich noch keineswegs nach allen Seiten genügend übersehen oder gar mit Sicherheit lösen. (Blätt. f. Rübenb. *1901.* 8, 1.) λ

Trocknen der Rübenblätter und -köpfe.

Von Vibrans.

Verf. weist auf die grosse Wichtigkeit dieses Zieles hin und berechnet, dass schon nach heutigen Erfahrungen in Deutschland ein Reingewinn von etwa M 70 Mill. (M 45 für 1 Morgen) zu erreichen wäre. (Blätter f. Rübenbau *1901.* 8, 13.) λ

Milben in Rübenwurzelkröpfen.

Von Stift.

Durch seine Versuche gelangt Verf. zu der Ansicht, dass, entgegen Bubák, die Milben keine, sicherlich aber nicht die einzige Ursache der Wurzelkröpfe sind. (Oesterr.-ungar. Ztschr. f. Zuckerind. *1901.* **29**, 857.) λ

Stecklingscultur der Zuckerrüben. Von Schaaf. (Centralbl. Zucker-Ind. *1900.* **7**, 369.)

Zuckerrohranbau in Guadeloupe. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 1.)

Zuckerrübenbau in Spanien. Von Routier. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 1.)

Zuckerrohr-Cultur in Martinique. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 1.)

Zuckerrohranbau in Neu-Caledonien. Von Carol. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 1.)

Zuckerrohr und Rohrzucker in Westindien. Von Lubbock. (Int. Sug. Journ. *1901.* **3**, 11.)

Zuckerrohr-Cultur in Louisiana. (Int. Sug. Journ. *1901.* **3**, 25.)

Zuckerrübenanbau in Japan. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 8.)

Samenrüben, einem Rübenknäuel entstammend. Von Briem. (Oesterr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **29**, 853.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Prüfung von Kalomel.

Von K. Klingele.

Das neue Arzneibuch lässt zur Prüfung des Kalomels auf einen Gehalt an Quecksilberchlorid nicht mehr mit Wasser ausschütteln, sondern — verschärfend — mit verdünntem Weingeist. Verf. behauptet, ein derartig sublimatfreies Kalomel sei zur Zeit nicht im Handel. Es bildeten sich beim Trocknen auch immer kleine Mengen $HgCl_2$, so dass ein probehaltiges Kalomel überhaupt nicht zu erhalten sei. Er fand in 100 g Kalomel 0,02 g $HgCl_2$. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 79.) *s*

Verfärbung des Sirupus Ferri jodati.

Von F. W. Haussmann.

Meist wird der Farbenumschlag im Sirup. Ferri jodati auf chemische Zersetzung des Ferrojodids unter Freiwerden von Jod und Bildung von Ferrisalzen zurückgeführt. Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Einwirkung des Ferrosalzes an sich, ohne dass es selbst Zersetzung zu erleiden braucht, eine Verfärbung des Syrupes herbeiführen kann, und er bemerkt, dass die Wirkung von Metallsalzen, namentlich solchen mit saurer Reaction, auf zuckerhaltige Lösungen eingehender untersucht werden müsste. Auch der bei der Bereitung des Syrupes angewandte Hitzegrad hat einen nicht unbedeutenden Einfluss (Caramel-Bildung). Zum Schlusse bespricht Verf. kurz die Mittel, um verfärbten Eisenjodürsyrup wieder brauchbar zu machen. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 16.) β

Ueber Phosphorleberthran.

Von Zweifel.

Ueber Phosphorleberthran.

Von Kassowitz.

Bemerkungen über den Werth der Phosphortherapie bei Rhachitis.

Von Monti.

Zweifel hat festgestellt und hält gegenüber dem Widerspruche von Kassowitz aufrecht, dass in mehreren Proben von angeblichem Phosphorleberthran elementarer Phosphor nicht nachgewiesen werden konnte. Auch, wo solcher ursprünglich vorhanden, ging er innerhalb kurzer Zeit in gebundenen Zustand über. Unter diesen Umständen ist die Behauptung, dass elementarer Phosphor für die Heilung der Rhachitis wirksam sei, als durchaus unerwiesen zu betrachten. — Kassowitz hält dem gegenüber seine abweichende Meinung durchaus aufrecht und glaubt, die Anwesenheit von freiem Phosphor in den von ihm untersuchten Proben durch Benutzung einer von Glücksmann ad hoc angegebenen Methode einwandsfrei nachgewiesen zu haben. Diese beruht auf der Bildung von Phosphorsilber ohne Anwendung erhöhter Temperatur, dadurch ermöglicht, dass der Leberthran mit Silbernitratlösung durch Vermittelung eines beide Substanzen lösenden Mittels, des Acetons, zusammengebracht wird. — Monti stellt die für und wider den Phosphorleberthran bekannt gewordenen Beobachtungen zusammen und schliesst aus ihnen in vollständiger Uebereinstimmung mit Zweifel, dass für die Annahme einer Wirksamkeit des elementaren Phosphors die experimentelle Grundlage fehle. Die Verschreibung sowohl, als die Bereitung des Phosphorleberthrans ist danach mangelhaft und bietet keine sichere Gewähr, dass die beabsichtigte Dosis an Phosphor wirklich verabfolgt wird. Es ist wohl möglich, den elementaren Phosphor auf diesem Wege in ganz kleiner Dosis zu verabreichen, aber man darf wohl annehmen, dass dies bei der grossen Mehrzahl der Verordnungen nicht geschehen

ist, und es sind daher die Berichte über die erzielten Erfolge für die Entscheidung der Frage ohne Belang. (Wien. klin. Wochenschr. *1901.* **14**, 48, 67. — Wien. med. Pr. *1901.* **42**, 57, 109.) *sp*

Zur Frage der mineralischen Verfälschung der Asa foetida.
Von Ed. Schaer.

Die Verfälschung der Asa foetida mit Calciumcarbonat ist keineswegs neueren Datums; Verf. hat sie bereits 1868 beobachtet. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Kalkspathstücke am Orte der Gewinnung absichtlich und nicht ohne Sorgfalt dem frischen Gummiharze incorporirt werden. Eine 70—80-proc. Chloralhydratlösung bietet ein ebenso einfaches wie sicheres Mittel, um in den Gummiharzen die vegetabilischen und namentlich auch die mineralischen Beimengungen zu erkennen. In erwähnter Chloralhydratlösung lösen sich die zerkleinerten Gummiharze rasch vollständig auf, während die Beimengungen zurückbleiben. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 50.) *s*

Ueber die Nützlichkeit des Kalküberzuges der Muscatnüsse.
Von Tschirch.

Bekanntlich pflegt man, um die Muscatnüsse vor Angriffen durch Insekten zu schützen, dieselben mit Kalk zu überziehen. Die oftmals bezweifelte Nützlichkeit und sogar die Nothwendigkeit dieser Behandlung beweist Verf. durch folgenden Versuch: 12 Muscatnüsse wurden mit verdünnter Essigsäure und nachher mit Wasser abgewaschen, um den Kalk aus denselben abzusondern. Nach dem Eintrocknen wurden dieselben mit 12 anderen, noch mit Kalk überzogenen Früchten in einen Topf gebracht, in welchen einige am häufigsten die vegetabilischen Waaren fressende Insekten eingeführt wurden. Nach 6 Monaten waren alle entkalkten Nüsse von den Insekten verzehrt und vertilgt worden, während die durch die Kalkschicht geschützen ganz unverletzt waren. (Giorn. di Farmac. di Trieste *1900.* **5**, 296.) *ζ*

Die maassanalytischen Methoden des neuen Arzneibuches. Von Laves. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 30.)

Zur Verfälschung von Asa foetida. Von K. Dieterich. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 33.)

Eine auffallende Verunreinigung von Asa foetida. Von F. Zernik. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 41.)

Verfälschung von Asa foetida. Von W. Brandes. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 41.)

Ueber das Ausziehen von Drogen zum Zwecke der Alkaloidbestimmung. Von O. Linde. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 57.)

Ueber Sulfosot-Syrup. Von C. Schaerges. (Pharm. Central-H. *1901.* **42**, 37.)

Die Procentuirung der Verbandstoffe. Von A. Russow. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 67.)

Zur Prüfung von Magnesia usta und Magnesium carbonicum. Von F. Dietze. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 79.)

Die mikroskopischen Drogenbeschreibungen des neuen Deutschen Arzneibuches. Von R. Müller. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1901.* **39**, 45.)

Beitrag zur Chemie des Rhabarbers. Von Carl G. Hunkel. (Pharm. Archives *1900.* **3**, 201.)

Cultur der Chinarindenbäume in Ostindien und Java. Von Verne. (Journ. Pharm. Chim. *1901.* 6. Sér. **13**, 1.)

Verfälschungen von ätherischen Oelen. Von Geo. R. Pancoast und Lyman F. Kebler. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 1.)

Drogen-Cultur. Von F. B. Kilmer. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 10.)

Werthbestimmung von Belladonna-Wurzel und ihrem festen Extract. Von Arthur Wayne Clark. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 22.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber das Polycystin, ein krystallisirendes Carotin aus Polycystis flos aquae Wittr.
Von W. Zopf.

Die carotinartigen Körper werden in zwei Gruppen gebracht: 1. die sauerstofffreien Carotine oder Eucarotine und 2. die sauerstoffhaltigen Carotine oder Carotinine. Letztere zeichnen sich aus durch ihr Vermögen, mit Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen einzugehen, während den Eucarotinen, welche Kohlenwasserstoffe sind, diese Fähigkeit abgeht. Verf. stellte nun aus der Wasserblüthe durch Uebergiessen der Algenmassen mit absol. Alkohol roth-gelbe Nädelchen oder rhombische Blättchen eines Farbstoffes dar, der sich durch seine tief blaue Färbung bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure und Jodtinctur als Carotin zu erkennen gab. Zur Reindarstellung verseifte Verf. den mit kaltem absol. Alkohol erhaltenen und filtrirten Auszug mit Natriumhydroxyd im kleinen Ueberschuss auf dem Wasserbade, verdünnte mit gleichem oder doppeltem Volumen Wasser, kühlte ab und schüttelte im Scheidetrichter mit Aether, welcher das Carotin mit gelber Farbe aufnahm, während das Chlorophyll als Natrium-Verbindung in der wässerigen Lösung verblieb. Die Lösungen sind frei von Fluorescenz. Das Spectrum wurde von der Aether-, Petroläther-, Alkohol- und Chloroformlösung untersucht. Das Carotin ist nach den obigen Merkmalen zu den Eucarotinen zu stellen. Auf Grund der optischen Eigenschaften nimmt es hier einen besonderen Platz als „Polycystin" ein. Die Analyse konnte in Folge Materialmangels noch nicht ausgeführt werden. (D. bot. Ges. Ber. *1900.* **18**, 461.) *v*

Die Verdauung in den Kannen von Nepenthes.
Von Georges Clautrian.

Verf. experimentirte mit der oben namhaft gemachten, durch ihre grossen, kannenartigen, thierfangenden und -verdauenden Blätter auch Nichtbotanikern bekannten Pflanze, und zwar in Java mit wild wachsenden Exemplaren. Die von den Kannen abgesonderte Flüssigkeit reagirt bei ungeöffneten Kannen neutral. Wird aber eine starke Erschütterung derselben bewirkt, oder wird ein Fremdkörper, z. B. Glas, in dieselbe eingeführt, so tritt nach einiger Zeit saure Reaction ein. Die gefangenen Thiere werden verdaut, nicht durch Mikroorganismen. So wurde z. B. sterilisirtes Eiweiss in ungeöffnete Kannen gebracht, stets erfolgte Säureausscheidung, und nach zwei Tagen war in kräftigen Kannen das Albumin verschwunden. Peptone liessen sich in der Flüssigkeit nicht nachweisen; die Umwandlungsproducte des Albumins wurden durch die Kannen sofort resorbirt. Wurden die Kannen von der Mutterpflanze abgetrennt, so hörte die Verdauung des Albumins auf, in gefütterten Kannen wies Verf. mikroskopisch eine Proteïnanhäufung in den den Drüsen naheliegenden Zellen nach. Bei Erwärmung auf 100° hört die peptonisirende Wirkung des Kannensecretes auf. Das abgesonderte Enzym ist wohl ein Pepsin. Als secernirende Organe kommen die Drüsen der Kanne in Betracht, welche auch als absorbirende Zellcomplexe fungiren. (Extrait Tome 59, Mém. couronn. et autr. Mém. publ. par l'Acad. roy. de Belge *1900.*) *v*

Ueber den Einfluss der Fütterung auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Butter.
Von H. Weigmann und O. Henzold.

Im Jahre 1891 haben Schrodt und Henzold Untersuchungen ausgeführt, welche den Beweis erbrachten, dass bei Einhaltung einer gewissen Futtermischung während der Stallhaltung und bei Weidegang im Sommer ein Einfluss des Lactationsstadiums auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren deutlich hervortrete, während der Einfluss der Fütterung in derselben Richtung sehr gering sei. Da A. Mayer darauf behauptete, dass dieses Resultat eben nur bei der von den genannten Autoren eingehaltenen Futtermischung zutreffe, dass aber der Einfluss der Fütterung nicht minder bestehe, und diesen Einfluss in Zusammenhang mit dem Gehalt der Futtermittel an leicht verdaulichen Kohlenhydraten gebracht hat, so haben die Verf. von Neuem Versuche über diese Frage angestellt, deren Resultate sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen: 1. Ein Einfluss der Art des Futters auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der von A. Mayer festgestellten Richtung besteht auch bei complicirten Futtermischungen. 2. Dieser Einfluss macht sich, wenn er ein ungünstiger ist, nicht erst nach mehreren Tagen, sondern meist schon am folgenden oder nächstfolgenden Tage und zwar bereits in recht schroffer Weise geltend. 3. Er macht sich jedoch weniger rasch bemerkbar, und das Aufsteigen der Zahlen für die Menge der flüchtigen Fettsäuren erfolgt langsam, wenn die Futtermischung in günstigem Sinne wirkt. 4. Obwohl angenommen werden muss, dass der Grund für die Schwankungen im Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in der Art des Futters und nicht im Futterwechsel liegt, so geht aus den mitgetheilten Versuchen doch hervor, dass in einzelnen Fällen ein solcher sich geltend macht. (Milch-Ztg. *1900.* **29**, 737.) *ω*

Mikrobische Asche, vorzugsweise aus einem einzigen Metalle bestehend.
Von Claudio Fermi.

Aspergillus niger lässt sich in Substraten und Behältern züchten, welche frei von Natrium, Phosphor, Kalium etc. sind. Es wurde als Nährboden theils reines destillirtes Wasser mit 2 Proc. reinem Ammoniumlactat, theils ein Substrat von Ammoniumtartrat mit 2 Proc. Citronensäure und $^1/_3$ destillirtem Wasser benutzt. Bei ersterem Nährboden erfolgte die Entwickelung in Eisen- und Bleigefässen kräftig, in Kupfer und Nickel etwas weniger, in Zink gar nicht. Die Asche enthielt immer nur das Metall, in welchem die Cultur gewachsen war, nur bei Blei fanden sich noch fast unmerkbare Spuren von Natrium und Kalium. Mit dem zweiten Nährboden wurde sehr starke Entwickelung in Gefässen aus Gold, Aluminium und Zinn erzielt, mässige in solchen aus Platin und Nickel, und, wenn Glycerin zugesetzt wurde, auch in Silber. Dabei gab die Goldcultur keinen merklichen Rückstand beim Veraschen. Die Culturen in Platin, Zinn und Nickel gaben schwache Natrium-Kaliumreaction. Dieselbe war scharf bei Züchtung in Porzellangefässen, welche eine starke Entwickelung der Cultur aufwiesen. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 9.) *sp*

Zur Behandlung der Bleichsucht mit Fersan.
Von Markus.

Durch Behandlung mit dem erwähnten Präparat ergab sich allgemein eine Vermehrung des Hämoglobingehaltes und der Zahl der rothen Blutkörperchen. Ferner stellte sich bei solchen Patienten, die an Appetitmangel litten, anhaltende Esslust ein. Verdauungsstörungen traten im Verlaufe der Behandlung nicht auf, zuweilen sogar ein Nachlassen bestehender Obstipation. Durchgehends wurde Besserung des Allgemein-

befindens und Zunahme des Körpergewichtes festgestellt. (Wiener med. Bl. *1901.* **24**, 39.) *sp*

Ueber die Schutzimpfung gegen die Maul- und Klauenseuche, im Besonderen über die praktische Anwendung eines Schutzserums zur Bekämpfung der Seuche bei Schweinen und Schafen. Von Löffler und Uhlenhuth. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 19.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Untersuchung der Moorerden von Bad Sülze und Göldenitz.

Von P. Hoffmann.

Das im Recknitzthale bei Bad Sülze auf Treibsand gelagerte Moor bildet 3—6 m tiefe Schichten, von welchen eine Durchschnittsprobe (A) aus einer Tiefe von 1,55 m, eine zweite Probe (B) aus 3,1 m Tiefe entnommen und untersucht wurden. Hierbei ergaben sich auf nicht verwitterte Trockensubstanz berechnet:

	Gesammtschwefel. Proc.	In Aether lösl. Schwefel. Proc.	Harz u. Wachs. Proc.	Humussäure. Proc.	Humin. Proc.	Cellulose. Proc.
Moor A	9,93	0,08	3,50	3,62	10,41	7,10
Moor B	6,42	0,11	1,88	7,98	3,28	7,34

Der wasserlösliche Theil der beiden Proben enthielt:

	Trockensubstanz. Proc.	Glührückstand. Proc.	Schwefelsäure. Proc.	Kalk. Proc.
Moor A	9,29	8,17	0,69	0,16
Moor B	2,82	2,38	0,35	0,14

Ausser den genannten Körpern fanden sich in dem Moore Al, Mg, Ca, Na, NH_3, HCl, P_2O_5, SiO_2, HNO_3, HNO_2, CO_2 in Probe A und Fe, und es betrug der Eisengehalt in der unverwitterten Probe A 6,99, in Probe B 4,63 Proc. Die verwitterten Proben enthielten A = 5,22 Proc. und B = 4,05 Proc. Fe. Von flüchtigen organischen Säuren konnte Ameisensäure, dagegen keine Essigsäure nachgewiesen werden; wahrscheinlich ist auch Gerbsäure vorhanden. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges der Moorerde scheidet sich gut krystallisirter Schwefel ab. Nach dem hohen Schwefelgehalt ist das Eisen zum Hauptheile als Eisendisulfid in dem Moore enthalten. In dem frischen Moore lässt sich weder Ferrosulfat noch freie Schwefelsäure nachweisen, und selbst nach sechsmonatlicher Einwirkung der atmosphärischen Luft lässt das Moor bezüglich der Umwandlung des Eisens fast keine Veränderung erkennen, denn die Probe A enthielt nach Verlauf dieser Zeit keine Spur wasserlöslichen Eisens, Probe B nur 0,12 Proc. Nach der bakteriologischen Untersuchung enthält das Moor von Sülze einen Mikroorganismus, welcher jedoch weder Bacillus fluorescens liquefaciens, noch Bacillus fluorescens non liquefaciens sein kann, dessen Reinculturen auf alkalischer Bouillon-Pepton-Gelatine salpetrige Säure bilden. Aus einem Vergleiche der Analysen-Resultate verschiedener sogen. Schwefelmoore zieht Verf. den Schluss, dass auch Moorerden ohne grösseren Gehalt an Eisen und Schwefel medicinische Verwendung finden, und eventuell Ferrosulfat und Schwefelsäure vor dem Gebrauch zugesetzt werden können. Das aus den sogen. Tradetorfparzellen bei Göldenitz gewonnene Moor enthält nur 2,79 Proc. Glührückstand und 0,146 Proc. Eisenoxyd. Dieses Torfmoor eignet sich daher nicht zu Bädern, dasselbe dürfte jedoch wegen seines hohen Gehaltes an organischer Substanz als billiges Brennmaterial Verwendung finden können. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 22.) *st*

Wirkung des Sonnenlichtes auf natürliche Wässer.

Von T. L. Phipson.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass bei genügend langer Einwirkung des Sonnenlichtes oder zerstreuten Tageslichtes im Sommer die allmäliche Entwickelung der sogenannten „grünen Substanz" Priestley's stattfindet. Diese besteht aus gewissen monocellularen Algen. Verf. hat experimentell bewiesen, dass dieselben aus der Atmosphäre stammen. Sehr reichlich werden die Keime beim ersten Schneefall oder durch Regen aus der Atmosphäre mit niedergerissen. (Chem. News *1901.* **83**, 25.) *γ*

Ueber die bakterientödtende Wirkung des Alkohols und des Seifenspiritus. Von R. Weil. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 78.)

Ueber Formalin-Desinfection. Von Utz. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 57, 63.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Vergleichende Versuche über die Reducirbarkeit verschiedener Indigosorten.

Von G. Ullmann.

Entgegen den Untersuchungen von A. Binz und F. Rung[14]) kommt Verf. wiederum[15]) zu dem Resultate, dass der von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning gelieferte künstliche Indigo sich leichter in der Zinkstaubküpe verküpen lässt, als der künstliche Indigo der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Verf. beruft sich zur Stütze seiner Darlegungen auf die Bemerkungen des Referenten der „Chemiker-Zeitung" zu dem franz. Pat. 296036[16]), die mit seinen Erfahrungen übereinstimmen, und von denen angenommen wird, dass sie dem Badischen Producte als dem Hauptvertreter der synthetischen Indigosorten gelten. (Lehne's Färber-Ztg. *1900.* **11**, 389.)

Der künstliche Indigo, gleichgültig welcher Provenienz, kann in üblicher Weise durch Auflösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Eis in eine fein vertheilte Form, wie sie besonders für die Gährungsküpe erwünscht ist, übergeführt werden. Das Gleiche gilt auch für den natürlichen Indigo beliebiger Herkunft. Das synthetische Product stellte so, wie es bisher aus der Schmelze abgeschieden wurde, einen mehr oder weniger krystallinischen Niederschlag dar, der der Reduction mitunter einen gewissen Widerstand entgegensetzt. Die Differenz bei der Reduction von Indigoproben verschiedener Farbenfabriken dürfte im Allgemeinen indessen nicht grösser sein, als die häufig beobachtete Differenz in der Löslichkeit der Proben zweier verschiedener Fabrikationspartien eines und desselben organischen Farbstoffes, entsprechend der Temperatur, der wechselnden Verdünnung und Art der Ausfällung. Und es wird kaum angängig sein, aus der Untersuchung mehrerer, jedoch aus einer einzelnen Indigoschmelze resultirender Proben einen Rückschluss auf die Reducirbarkeit des Indigos der betreffenden Fabrik überhaupt zu ziehen. Vielleicht sind diese Momente bei den oben aufgeführten, in ihren Schlussfolgerungen sich widersprechenden Untersuchungen, die im Uebrigen mit grosser Sorgfalt ausgeführt zu sein scheinen, nicht genügend berücksichtigt; vielleicht auch ist der durch directe Fällung aus der Schmelze erhaltene Indigo mit einer bereits modificirten Probe verglichen worden. Dass eine Industrie, welche das Problem der fabrikmässigen Darstellung von Indigo so glänzend gelöst hat, dem Consumenten auch den Indigo selbst in immer verfeinerter Form darbieten wird, ist anzunehmen. Es gilt in viel höherem Maasse, den höchst eigenartigen Bestrebungen einiger englischer Industrieller und den durch sie entfachten Auslassungen der englischen Presse entgegen zu treten, welche sich gegen diese grösste Errungenschaft der deutschen Farbenindustrie, den synthetischen Indigo im Besonderen, dann aber auch gegen die deutsche Farbenindustrie überhaupt richten. c

Fortschritte auf dem Gebiete der Druckerei.

Als Neuheit des verflossenen Jahres waren besonders die mercerisirten Stoffe hervortretend und zwar in Seidenfoulard-Imitation mit blau und blau-violetter Farbe, während in der neuen Sommercollection der Artikel hauptsächlich auf Satins, Battist und Jacquardgeweben vertreten ist. — Beim Mercerisiren der Stückwaare ist die Verbesserung eingeführt worden, die Lauge abzukühlen, und dies hat sich als günstig erwiesen. Bei der Haubold'schen Maschine beispielsweise steigt die Temperatur der Mercerisirungsflotte im Laufe des Tages bis auf 30—35° C., während nach Anbringung der Kühlvorrichtung man ohne Weiteres auf eine constante Temperatur von 8—10° C. rechnen kann. Bei Anwendung dieser Kühlvorrichtung braucht man dann die Lauge nicht stärker als 24°—25° Bé. zu nehmen. Die lebhaften blauen Effecte werden entweder durch Aufdrucken basischer Farbstoffe bezw. der Gallocyanine, oder durch Färben basischer Farbstoffe auf mit Natronlauge geätzter Waare hergestellt. Im letzteren Falle wird die Waare vorher wie üblich mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und so mit Natronlauge bedruckt. Die andere Herstellungsweise mittels Aetzens der gefärbten Waare, wie dies vielfach in Russland geübt wird, ist viel einfacher, aber es lassen sich nur die weniger echten basischen Farbstoffe ätzen, Methylenblau, Neumethylenblau etc. dagegen nicht, so dass für die besseren Artikel das Ausfärben der geätzten Waare nicht zu umgehen ist. Zu einem weiteren grossen Artikel haben sich die Velours ausgebildet, die besonders in Deutschland in vorzüglicher Qualität hergestellt werden. Die relative Vollkommenheit des Artikels wird zum Theil vom richtigen Rauhen bedingt, so dass die Waare im Aussehen mit dem Wollflanell concurriren kann. Bei diesem Artikel spielt das Rolffs'sche Verfahren zur Erzeugung bunter Effecte mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund eine Rolle, und Verf. glaubt, dass das Patent mittels Nichtigkeitsklage angefochten wird. Die Ausführungen stützen sich darauf, dass die reservirende Eigenschaft des Tannins bereits vor der Entnahme des Patentes genügend bekannt war. — Eisfarben-Artikel sind auch in diesem Jahre stark gearbeitet worden, besonders für Export nach den überseeischen Ländern. Neu auf diesem Gebiete ist die Anwendung des *p-o*-Anisidins von Thann, das ein sehr gutes — wenn auch leider nicht genügend lichtechtes — Rosa giebt. Für Blau auf *p*-Nitranilinroth hat sich Nitrosoblau gut eingeführt, dagegen musste die Anwendung des gleichen Productes für Fondsartikel in vielen Fällen aufgegeben werden, da der Ausfall der Waare nicht immer ein genügend gleichmässiger ist.

Prudhomme-Schwarz. In Satinwaare hat der Artikel etwas nachgelassen, dagegen für gerauhte Waare sehr stark zugenommen. Das Schwarz dient bei letzterem Artikel zur Imitation der gewebten Wollstoffe und wird mit direct färbenden Farbstoffen oder Eisfarben combinirt.

Künstlicher Indigo. Trotzdem der Preis des natürlichen Indigos in diesem Jahre ein sehr niedriger war, bürgerte sich doch der künstliche Indigo in den Druckereien immer mehr ein und wird auch, bei eventuell noch niedrigerem Preis des natürlichen Indigos, in vielen Fällen nicht mehr zu verdrängen sein. Der Hauptvortheil liegt in der besseren Löslichkeit und der immer gleich bleibenden Qualität, zwei Momente, die besonders in den Druckereien eine grosse Rolle spielen. Neben dem Product der B. A. S. F. ist auch das Höchster Product bereits im Handel erschienen, wenn es auch noch nicht allgemein angeboten wurde.

Schwefelfarben. Immedialschwarz, das besonders für glatte Waare stark verwendet wird, konnte sich in der Druckerei nur für graue Töne einführen. Bei den Alizarinfarben, basischen Farbstoffen und Diaminfarben sind neue Momente nicht aufgetreten, und es ist nur zu erwähnen, dass die basischen Farbstoffe — der verlangten grelleren Töne halber — wieder etwas mehr in den Vordergrund treten konnten. (Oesterr. Wollen- u. Leinen-Ind. *1901*, 11.) *x*

[14]) Färber-Ztg. *1900.* **11**, 352, s. Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 380.
[15]) Siehe Färber-Ztg. *1900.* **11**, 115.
[16]) Chem.-Ztg. *1900.* **24**, 739.

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