

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 2. März 1901.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 18.)

No. 7. Jahrgang XXV.

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

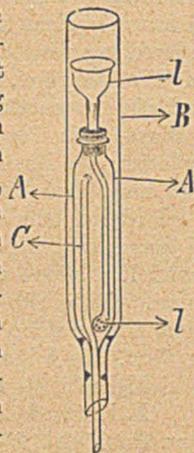
Abdruck dieser Original-Excerpts ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Apparat zum Extrahiren von Lösungen mittels specifisch leichterer Flüssigkeiten.

Von C. A. Neufeld.

Des Verf. Extractionsapparat, welcher die Extraction einer Flüssigkeitsmenge bis zu 300 ccm ermöglicht, besteht, wie die Skizze andeutet, aus einem inneren Glaskörper *A* von ca. 300 ccm Inhalt und dem Glasmantel *B*. In ersterem ist das Glasrohr *C*, welches als Ablauf für die überschüssige Flüssigkeit dient, eingeschmolzen. Hat man den Glaskörper mit der zu extrahirenden Lösung besetzt, so wird das Trichterrohr *l*, das an seinem unteren geschlossenen Ende eine Reihe feiner Oeffnungen trägt, aufgesetzt und der Apparat mit dem Kölbchen, welches das Lösungsmittel enthält, sowie mit einem Kühler verbunden und in Betrieb gesetzt. Das in dem Kühler verdichtete Extractionsmittel gelangt in das Trichterrohr, verdrängt aus diesem die zu extrahirende Flüssigkeit und nimmt beim Austritt durch die feinen Oeffnungen des Trichterrohres und beim Hindurchstreichen durch die zu erschöpfende Flüssigkeit von der zu extrahirenden Substanz auf. Wegen des geringeren spec. Gewichtes steigt die Extractionsflüssigkeit an die Oberfläche und fiesst durch das in den Glaskörper eingeschmolzene Rohr in den Kolben, um von hier von Neuem zu wirken. Der Apparat arbeitet rasch, da die Extraction in der Wärme erfolgt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. 1901. 4, 15.)



Ein neuer Fall von Krystallchloroform, Leprarin-Chloroform.

Von G. Kassner.

Der aus *Lepraria latebrarum* isolirte Flechtenstoff *Leprarin* krystallisirt aus Chloroform in dicken, tafelförmigen, stark glänzenden Prismen, welche ihren glasartigen Glanz mit der Zeit verlieren und undurchsichtig werden. Verf. hat festgestellt, dass es sich hier um Krystallchloroform handelt, indem das *Leprarin* mit 1 Mol. Chloroform krystallisirt. Verf. hat ferner festgestellt, dass dem *Leprarin* die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_9$ zukommt, nicht $C_{28}H_{40}O_{17}$ bezw. $C_{21}H_{20}O_{10}$, wie bisher angenommen wurde. Der aus Chloroform krystallisirte Körper entspricht der Formel $C_{19}H_{18}O_9 \cdot CHCl_3$. (Arch. Pharm. 1901. 239, 44.)

Magnetische Eigenschaften von gehärtetem Stahl.

Von Hans Kamps.

Während für Dynamo-Anker und Transformatorbleche weiches Fluss-eisen mit möglichst geringem Hysteresisverlust verlangt wird, braucht man für Messinstrumente und Zähler, für permanente Magnete harten Stahl, der eine möglichst hohe Arbeit der Ummagnetisirung leistet. Zur Verbesserung in der Fabrikationsweise führen nur praktische Proben von Neuerungen, da die Theorien selbst noch nicht genug entwickelt sind. Eine Arbeit von Frau Curie bringt nun eine Reihe werthvoller Anregungen, auf die Verf. näher eingeht. Anstatt eine ganze Hysteresisschleife aufzunehmen, um die magnetischen Eigenschaften festzustellen, genügt die Kenntniss von 3 Punkten derselben, nämlich: die Maximal-Intensität des inducirten Magnetismus, die Intensität des remanenten Magnetismus und das Coërcitivfeld, um die Probe beurtheilen zu können. Die Messmethoden werden beschrieben. Von den Versuchsergebnissen sind ausführlich behandelt der Einfluss der Temperatur und die Art der Härtung, wovon hier nur der praktische Hinweis wiedergegeben werden soll, dass man bei möglichst niedriger Temperatur oberhalb des Transformationspunktes härten soll, und dass es vermieden werden muss, vor der Härtung die Erhitzung zu lange auszudehnen, wodurch die magnetische Güte dauernd Einbusse erleidet. Hinsichtlich des Einflusses der chemischen Zusammensetzung hat sich gezeigt, dass die maximalen Werthe des Coërcitivfeldes und der remanenten Magnetisirungs-Intensität für Kohlenstoffstahlsorten bei 1,1—1,2 Proc. Kohlenstoff liegen. Bor, Silicium und Mangan scheinen keinen merklichen Einfluss auszuüben. Nickel, Chrom und Kupfer verbessern die magnetischen

Eigenschaften; am besten für Magnete sind Wolfram- und Molybdänstahl geeignet. In Bezug auf die Constanz der Magnetisirung der Stäbe werden die Veränderungen der Magnetisirung durch Stösse und Erschütterungen, durch Temperaturschwankungen und durch benachbarte magnetische Felder ausführlich besprochen. (Stahl u. Eisen 1901. 21, 156.)

Ueber die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Hadfield'schen Nickelmanganstahls.

Von E. Wilson.

Der Stahl enthielt 25 Proc. Nickel, 5,04 Proc. Mangan, 0,8 Proc. Kohlenstoff. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften diente ein geschmiedeter Ring von rechteckigem Querschnitt, die elektrischen Eigenschaften wurden an einem Drahte ermittelt. Die Proben wurden im Gasofen von Fletcher auf verschiedene Temperaturen erhitzt, andererseits mit Aether und Kohlensäure und mit flüssiger Luft auf -80° bezw. -182° abgekühlt. Die Resultate der einzelnen Messungen sind in einer Tabelle eingetragen; sie ergeben, dass innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen das Material als völlig unmagnetisch angesehen werden kann. Das spec. Gewicht blieb unverändert. Die Messungen am Draht ergaben pro ccm in 10^{-6} -Ohm bei Zimmertemperatur 88,3, bei -182° 71,6, bei -80° 79,7, nach dem Erhitzen auf 900° auf 21° abgekühlt 88,2. Der Temperaturcoëfficient zwischen -80° und -182° beträgt 0,00088, zwischen 0° und 250° 0,00085. Der Draht, auf 900° erhitzt, war geschmeidiger geworden, bei 9 Proc. Dehnung und 7 Proc. Quercontraction brach der Draht bei 5100 kg pro 1 qcm noch nicht, auf -80° abgekühlt brach der Draht bei 7600 kg. Das Material eignet sich also sehr gut zu Widerstandsdrähten. Hadfield rühmt dasselbe besonders im Vergleich zu Neusilber. (Kruppin und Fleitmann'scher Superior-Draht sind in ihren Eigenschaften dem Hadfield'schen Material gleich.) (Stahl u. Eisen 1901. 21, 145.)

Ueber die specifische Wärme von Lösungen. Von Karl Puschl. (Monatsh. Chem. 1901. 22, 77.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium.

Von G. Gustavson.

In Folge der von Gomborg beschriebenen Darstellungsmethode des Aluminiumchlorids¹⁾ veröffentlicht jetzt Verf. eine bereits an anderer Stelle²⁾ von ihm beschriebene Darstellungsweise dieser Verbindung. Zur Bereitung von Chloraluminium leitet man trockenes Chlor durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase (4—5 dm lang und 1,5 cm weit), welches der ganzen Länge nach mit grossen Stücken Aluminiumblech angefüllt ist. Ein schwaches Erwärmen genügt, um die Reaction einzuleiten. Aluminiumstücke, die dem Chlor zuführenden Rohre am nächsten liegen, erglühen in Folge der Reaction, und ein weiteres Erwärmen von aussen her wird an jener Stelle dann überflüssig. Ein bequemes Verfahren zum Auffangen des Chloraluminiums besteht in Folgendem. Auf das freie Ende des Rohres, welches mit Aluminium besetzt ist, setzt man ein etwa 2 dm langes Stück eines anderen Rohres auf, dessen Lichtung so weit sein muss, dass das Rohr mit Aluminium in dasselbe bequem eingeschoben werden kann. In diesem kurzen Rohre, welches als Vorlage dient, verdichten sich alsdann die Dämpfe von Chloraluminium. Ist die Menge von Chloraluminium darin so beträchtlich, dass es den Durchgang der Gase versperrt, so tauscht man das Rohr gegen ein anderes von eben solchen Dimensionen aus. Wenngleich das Chloraluminium sich ausserordentlich fest an die Wände ansetzt, so lässt es sich doch leicht mit Hülfe eines starken Glasstabes aus den Röhren entfernen. Man kann die Operation leicht zu einer continuirlichen machen und grosse Mengen von Chloraluminium darstellen, ohne den Apparat aus einander zu nehmen; man braucht nur von Zeit zu Zeit neue Quantitäten von Aluminium nachzufüllen. Auf ähnliche Weise stellte Verf. Bromaluminium dar. Das erhaltene Bromaluminium muss einer Destillation unterworfen werden. Zur Bereitung von Jodaluminium aus Aluminiumdraht verfährt Verf. genau so, wie er vor 10 Jahren berichtet hat. Noch einfacher gestaltet sich die Bereitung

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 3146.

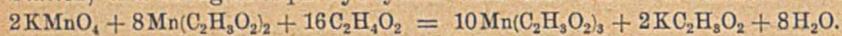
²⁾ Bull. Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou 1886, No. 2.

von Jodaluminium, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff darzustellen hat. Man bringt alsdann in eine Stöpselflasche Jod und Stücke von Aluminiumblech in einer zur Bildung von AlJ_3 erforderlichen Menge, giesst in das Gefäss die 3-fache Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff, verschliesst die Flasche, schüttelt und lässt sie in Wasser bei Zimmertemperatur stehen, was mehrere Tage fortgesetzt wird. Auf ähnliche Weise geht die Lösung von Jodaluminium in Benzol, wie auch in Jodäthyl vor sich. (*Journ. prakt. Chem.* 1901. 63, 110.) δ

Manganiacetat und die Alaune des Mangans.

Von O. T. Christensen.

Schon früher³⁾ hat Verf. sich mit der Darstellung von Manganiacetat beschäftigt. Erst in der jüngsten Zeit ist es ihm gelungen, dieses Salz im Grossen herzustellen und durch Umkrystallisiren zu reinigen. Er beschreibt zwei Verfahren. Das erste geschieht auf folgende Weise: Als Ausgangsproduct benutzt Verf. hier Manganesquioxihydrat, das wieder aus Mangansuperoxyhydrat hergestellt wird. Das Superoxyhydrat wird nach der Formel: $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 3\text{MnO} = 5\text{MnO}_2$ hergestellt durch Einwirkung von Manganoacetat auf Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung. Dieses Salz wird unter Wasser aufbewahrt, um zur Darstellung von Manganesquioxihydrat zu dienen. Die Herstellung dieses letzteren Salzes erfolgt, indem entwässertes Manganochlorid mit Ammoniak gemischt wird. Wenn Alles aufgelöst ist, fügt man einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, und zu der erwärmten Lösung giebt man schliesslich Mangansuperoxyhydrat, dadurch scheidet sich Manganesquioxihydrat aus, welches auch unter Wasser aufbewahrt wird. Die Darstellung des Manganiacetates geht nun auf folgende Weise vor sich: Das nasse Manganesquioxihydrat wird mit Eisessig behandelt, dadurch wird sowohl Mangani- als Manganoacetat gebildet, welche Mischung zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe wird dann mit grossem Ueberschuss von warmem Eisessig behandelt. Setzt man nun einige ccm Wasser zu dieser Auflösung, so krystallisirt das Manganiacetat aus. Das Salz wird getrocknet und durch Umkrystallisation (nicht durch Auswaschen) gereinigt. — Das zweite Verfahren geht etwas schneller von Statten, und Manganesquioxihydrat wird hier nicht verwendet:

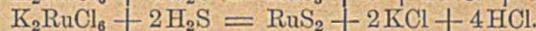
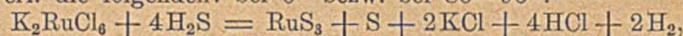


In einer Schale werden 200 Th. Eisessig erwärmt und dann mit so viel pulverisirtem Manganoacetat versetzt, dass es 13,8 Th. wasserfreiem $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ entspricht. Wenn Alles gelöst ist, fügt man Kalium- oder Ammoniumpermanganat hinzu und fährt einige Zeit mit dem Erwärmen fort. Nun wird die ganze Masse abgekühlt. Giebt man dann einige ccm Wasser hinzu, so tritt die Oxydirung des Manganoacetates sofort ein, indem die Lösung dunkelbraun wird und danach zu einer breiartigen Masse erstarrt, die nach der ersten Methode behandelt werden kann. — Verf. geht ferner ein auf das Verhalten des Manganiacetates der Oxalsäure gegenüber in Gegenwart von Alkalisalzen und erwähnt, dass Kaliummanganoxalat leicht entsteht, wenn man zu 30 ccm einer 25-proc. Lösung von normalem Kaliumoxalat einige Tropfen Oxalsäure und 5 g pulverisirtes Manganiacetat fügt. Wird diese Masse mit 10 ccm Wasser vermischt, so entsteht eine schön dunkelroth gefärbte Lösung, die mit 96-proc. Alkohol beim Stehen im Dunkeln einen rothen krystallinischen Bodensatz giebt. Die oben erwähnte rothe Lösung ist gegen Tageslicht sehr empfindlich und scheidet bei der Einwirkung desselben Kohlensäure ab. Verf. glaubt sogar, dass dieselbe möglicherweise als Maass für die chemische Wirkung des Lichtes benutzt werden kann. — Die Manganaalaune. Zur Darstellung derselben hat Verf. mit grossem Vortheil das Manganiacetat verwendet. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt er Manganaalaune von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium. Cäsium-Manganaalaun $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Das Manganiacetat wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Cäsiumsulfat vermischt. Wird die Mischung eine Winternacht im Freien bei -2 bis -5°C . hingestellt, so erhält man das Alaun als schöne Oktaeder von rother Farbe. Der Process geht schneller von Statten (2 Std.), wenn die genannte Mischung in eine Schale gebracht wird, die wieder mit fester Kohlensäure umgeben wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Salz zersetzt, bei 40°C . erfolgt diese Zersetzung vollständig. — Rubidium-Manganaalaun $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ wird auf ähnliche Weise hergestellt und lässt sich mit voller Sicherheit analysiren. Um Krystalle zu erzielen, muss die Lösung bei -30°C . hingestellt werden; die Krystalle werden zwischen porösen Porzellanplatten vom Krystallwasser befreit und dann sofort analysirt, wenn man einen zuverlässigen Erfolg erzielen will. — Es ist dem Verf. noch nicht gelungen, die Manganaalaune von Kalium und Ammonium herzustellen, doch ist er der Ansicht, dass die Manganaalaune ganz sicher existiren, die meisten sind aber sehr unbeständig und können nur schwierig bei gewöhnlicher Temperatur bestehen, und es ist ihm deshalb unerklärlich, dass Mitscherlich behaupten kann, dass er z. B. Ammonium-Manganaalaun hergestellt hat. Verf. hat ganz genau nach der Vorschrift Mitscherlich's eine Ammonium-Manganverbindung hergestellt, sie ist aber kein Alaun, indem sie nicht $24\text{H}_2\text{O}$ enthält. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1900. 6, 423.) h

Beitrag zum Studium des Rutheniums und seiner Verbindungen.

Von U. Antony und A. Lucchesi.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine auf 0° abgekühlte Kaliumchlorruthenatlösung (K_2RuCl_6) bildet sich ein braun-gelber Niederschlag, während die Flüssigkeit eine stark blaue Färbung annimmt. Der Niederschlag ist äusserst veränderlich und wird in trockenem Zustande von der Luft sehr leicht oxydirt, indem er zuerst Schwefeldioxyd, dann dichte Schwefeltrioxyddämpfe entwickelt und glühend wird; gleichzeitig wird das Ruthen weniger oder mehr oxydirt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Niederschlages wurde daher derselbe in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre gewaschen, dann in Kohlendioxyd getrocknet, endlich noch mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, um nicht gebundenen Schwefel abzuscheiden. Um die Zusammensetzung dieses Präparates festzustellen, wurde dasselbe mit Salpetersäure oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen. Zur Bestimmung des Ruthens wurde dasselbe durch Aluminium niedergeschlagen. Die Analyse führte für das gebildete Schwefelruthen zur Formel RuS_3 . — Die Natur der die blaue Färbung verursachenden Verbindung konnte bisher nicht festgestellt werden. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in auf $80-90^\circ$ erwärmte Kaliumchlorruthenatlösung bildet sich dagegen, unter vollkommener Entfärbung der Lösung, ein schwarzer Niederschlag, und die Flüssigkeit bleibt ganz frei von Ruthen. Der Niederschlag wurde unter denselben Bedingungen getrocknet und so gleich von freiem Schwefel mittels Schwefelkohlenstoffs befreit. Dieser Niederschlag reagirt heftig gegen Salpetersäure; von Brom wird er nur zum Theil oxydirt. Kommt er, auch schwach erwärmt, in Berührung mit Luft, so entzündet er sich schon bei mässiger Temperatur, wobei die Masse mit Gewalt aus dem Gefässe herausgeschleudert wird. Die Oxydation der Bestandtheile des Körpers für deren Bestimmung gelang daher nur durch Schmelzen desselben mit Salpeter und Kaliumhydroxyd; sie erforderte jedoch äusserste Vorsicht, um die Entzündung zu mässigen und das Herausschleudern zu verhindern. In der dann mit Salzsäure behandelten Masse wurden Schwefel und Ruthen, wie oben angegeben, bestimmt. Es ergab sich für die Verbindung die Formel RuS_2 . Die Reactionen, welche die Bildung der zwei Sulfide erklären, wären nach den Verf. die folgenden: bei 0° bzw. bei $80-90^\circ$:



(*Gazz. chim. ital.* 1900. 30, 2. Vol., 539.) ξ

Ueber die Pentachlorplatinsäure.

Von A. Miolati und I. Bellucci.

In einer Arbeit über das Platintetrachlorid⁴⁾ hat Miolati zu beweisen gesucht, dass die wässrige Lösung des Platintetrachlorids eine Säure enthalte. Die Säure, deren Formel $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ ist, entsteht durch die Vereinigung von 2 Mol. Wasser mit 1 Mol. Platintetrachlorid. Die Säure ist nun auch als Glied einer Reihe von Säuren betrachtet worden, welche die Chlorplatinsäure PtCl_4H_2 mit der Platinsäure PtO_5H_2 oder $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$ durch stufenweise Substitution des Chlors mit Hydroxylgruppen oder mit Sauerstoff verbinden würden: PtCl_6H_2 ; $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{H}_2$; $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$; $[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]\text{H}_2$; $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{H}_2$; $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{H}_2$; $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$. Diese Reihe von 7 Säuren ist noch sehr lückenhaft und unvollständig defnirt. Die Verf. haben nunmehr die Existenz einer Pentachlorplatinsäure bewiesen. Für die Darstellung der Pentachlorplatinsäure sind die Verf. im Wesentlichen der Methode von Pigeon gefolgt, welcher diese Säure früher erhalten, aber nicht näher untersucht hat.⁵⁾ Die wässrige Lösung der Pentachlorplatinsäure ist hellgelb, weniger braun als die wässrige Lösung der Hexachlorplatinsäure. Sie besitzt eine deutlich saure Reaction, so dass sie z. B. in der Kälte Carbonate zersetzt. Die elektrische moleculare Leitfähigkeit der Lösungen beweist die Anwesenheit einer 2-basischen Säure. Die Versuche, welche angestellt wurden, um ein Natrium- und ein Lithiumsalz in festem Zustand zu erhalten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Das Baryumsalz bildet lange orange-gelbe Prismen $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{Ba}$, $4\text{H}_2\text{O}$. Das analysirte Silbersalz entsprach vollkommen demjenigen der Tetrachlorplatinsäure $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$. Das Thalliumsalz der Pentachlorplatinsäure ist ein blass-rosa Niederschlag und wie das Silbersalz normal zusammengesetzt: $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{Tl}_2$. Das analysirte Bleisalz $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ist ein gelbliches Pulver. Die Verf. haben durch Doppelumsetzung aus der Pentachlorplatinsäure kein anderes unlösliches Salz erhalten können. (*Ztschr. anorgan. Chem.* 1901. 26, 209.) δ

Ueber das Platintetrabromid.

Von A. Miolati und I. Bellucci.

Das Platintetrabromid PtBr_4 lässt sich leicht im reinen Zustande nach der Methode von V. Meyer und Zublin⁶⁾ erhalten. Die Verf. haben versucht, das Tetrabromid auf dieselbe Weise wie das Platintetrachlorid, d. h. nach der Gleichung: $\text{PtBr}_4\text{Ag}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2 + 2\text{AgBr}$ darzustellen. Es stellte sich aber heraus, dass das Silberbromoplatinat beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Wasser

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 38.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. 1894. 7. Sér. 2, 433.

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1880. 13, 404.

vollkommen beständig ist. Das nach V. Meyer und Zublin dargestellte Platintetrabromid löst sich nur wenig in Wasser. Es liefert eine roth-braune nicht sehr intensiv gefärbte Lösung, welche mit Lösungen von Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen gemischt unlösliche Niederschläge bildet, die sich als Derivate einer Tetrabromplatinsäure [PtBr₄(OH)₂]H₂ erwiesen haben. Das Platintetrabromid zeigt somit dasselbe eigenthümliche Verhalten wie das Tetrachlorid, es ist nicht als ein Halogensalz, sondern als ein Säureanhydrid zu betrachten. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 26, 222.) δ

Ueber Doppelverbindungen des vierwerthigen Titans. Von Arthur Rosenheim und Otto Schütte. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 26, 239.) δ

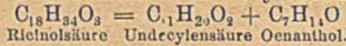
3. Organische Chemie.

Beobachtungen bei der

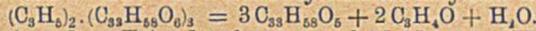
Destillation des Ricinusöles zur Darstellung der Undecylensäure.

Von H. Thoms und G. Fendler.

Durch Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhielt Krafft⁷⁾ als Destillationsproducte Oenanthol und Undecylensäure:



Als Rückstand bleibt eine schwammige, kautschukähnliche Masse, welche die Verf. näherer Untersuchung unterwarf. Sie konnten feststellen, dass sich gegen das Ende der Ricinusöl-Destillation im Vacuum das Glycerid der zweibasischen Triundecylensäure bildet (C₃H₅)₂.(C₃₃H₅₈O₆)₃. Dieses geht beim weiteren Erhitzen unter stürmischer Entwicklung von Acrolein und Wasser in Triundecylsäureanhydrid über:

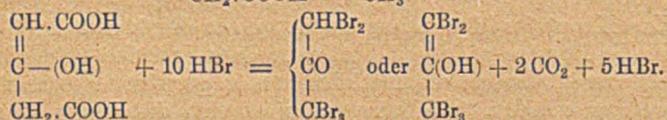
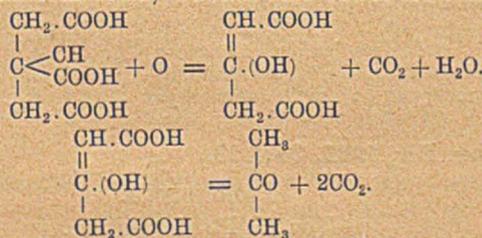


Das Verhältniss des Triundecylsäureanhydrids zur Undecylensäure ergibt sich aus folgendem Formelbilde: C₃₃H₅₈O₆·(C₁₁H₂₀O₂)₃ - H₂O. Durch Verseifen des Triundecylsäureanhydrids entsteht vermuthlich Triundecylensäure, jedoch konnte dieselbe nicht rein erhalten werden. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Zerlegen der mit Wasser aufgenommenen Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine bei 36° schmelzende neue Säure C₁₆H₃₀O₂ der Oelsäurereihe erhalten. (Arch. Pharm. 1901. 239, 1.) s

Einwirkung von Brom und Kaliumpermanganat auf Citronensäure.

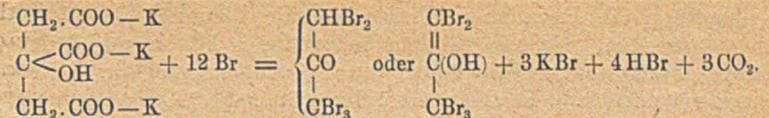
Von A. Wöhlk.

Als Stahre seine Citronensäurereaction veröffentlichte, hat er nichts über den Gang des Processes berichtet und nur als Vermuthung ausgesprochen, dass das Permanganat die Citronensäure zu Aceton oxydirt, das danach von Bromwasser in ein bromsubstituirtes Aceton umgewandelt wird. Verf. hat diese Reaction einer genauen Prüfung unterworfen, und aus letzterer geht Folgendes hervor: Das Brom wirkt nicht in nennenswerthem Grade auf Citronensäure, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. ein. — Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Citronensäure in Gegenwart von Schwefelsäure zerfällt die Oxydation in zwei Abtheilungen. Bei der primären Oxydation wird die Citronensäure in Acetondicarbonsäure, Kohlensäure und Wasser umgewandelt. Die unbeständige Dicarbonsäure wird in Aceton und Kohlensäure zerlegt. Danach geht die secundäre Oxydation vor sich, indem Aceton in Essigsäure und Ameisensäure gespalten wird. — Im Gegensatz zu Philipson muss Verf. behaupten, dass eben bei gewöhnlicher Temperatur Aceton als Spaltungsproduct von Acetoncarbonsäure gebildet wird, während die Bildung von Oxalsäure nur bei secundären Oxydationen, oder wenn das Permanganat im Ueberschuss ist, vor sich geht. Bei Einwirkung von Brom und Kaliumpermanganat auf Citronensäure wird bei gewöhnlicher Temperatur Pentabromaceton gebildet; lässt man den Process bei 40—62° vor sich gehen, so wird hauptsächlich Bromoform gebildet. Durch Untersuchung der von Stahre erwähnten weissen Ausscheidung hat Verf. gefunden, dass dieselbe aus Pentabromaceton besteht, dessen Schmelzpunkt er zu 73° bestimmt hat, und ferner, dass die Citronensäurereaction Stahre's darauf beruht, dass die bei der Oxydation gebildete Acetondicarbonsäure mit Bromwasser zerlegt wird unter Bildung von Pentabromaceton, welches eine weisse Ausscheidung bildet:

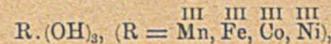


Die Reaction mit Bromwasser auf wässrige Lösungen von Citraten beruht darauf, dass dieselben dissociirt sind, in welchem Zustand sie von Brom angegriffen werden:

⁷⁾ D. chem. Ges. Ber. 1877. 10, 2034.



Die Citronensäure wird in Auflösung von den Hydroxyden:



ferner von Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd unter Bildung von Acetondicarbonsäure oxydirt, jedoch nicht von Wasserstoffsperoxyd. Schliesslich hat Verf. mittels der von ihm benutzten Methoden auf's Neue festgestellt, dass die Citronensäure sich immer in der Kuhmilch befindet. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1900. 6, 445.) h

Ueber Glykokoll.

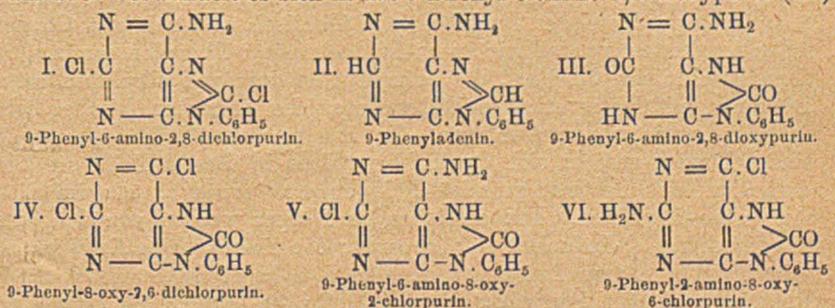
Von Ad. Jolles.

Nachdem bei zahlreichen Reactionen physiologisch wichtiger Substanzen, wie Eiweisskörper, Purinbasen, Hippursäuren etc., als Spaltungsproduct Glykokoll in wechselnden Mengen auftritt, sah sich Verf. veranlasst, diesen Körper bezüglich seines Verhaltens gegenüber gewissen Reagentien zu studiren. Zunächst wurde reines Glykokoll der Einwirkung von Permanganat in schwefelsaurer Lösung in der Kochhitze unterworfen; das Glykokoll erwies sich als sehr resistent gegen Permanganat in saurer Lösung, so dass eine Oxydation so gut wie gar nicht stattfindet. Bei längerer Einwirkung von starker Lauge erfuhr das Glykokoll nur eine sehr geringe Spaltung in Ammoniak und Essigsäure. Ein interessantes Verhalten zeigt Glykokoll gegenüber Bromlauge. Es nimmt Brom auf, wahrscheinlich unter Bildung eines Additionsproductes. Stickstoff wird hierbei im Gegensatz zu Harnstoff, Ammoniak und Säureamiden nur in Spuren entwickelt. Nichts desto weniger muss eine ziemlich tief greifende Veränderung durch Bromlauge eingetreten sein, indem nach Vertreiben des überschüssigen Broms mit Salzsäure der gesammte Stickstoff in einem mit Phosphorwolframsäure fällbaren Körper sich wiederfindet, während ja unverändertes Glykokoll durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird. Dieses Verhalten kann jedenfalls dazu benutzt werden, um Glykokoll neben Harnstoff, Ammoniak und nicht in Ammoniak zerfallenden Körpern nachzuweisen, indem diese Körper durch Bromlauge ihren ganzen Stickstoff abgeben. Der im Phosphorwolframsäureniederschlag enthaltene Stickstoff lässt sich durch Lauge zum grossen Theile in Form von Ammoniak frei machen. Nach dem Abdestilliren des Ammoniaks mit Kali liessen sich erhebliche Mengen von Ameisensäure constatiren; das Auftreten der Ameisensäure und des Ammoniaks spricht einigermassen für die vorübergehende Anwesenheit von Cyanwasserstoff. Die interessante Beobachtung, dass Glykokoll quantitativ durch Phosphorwolframsäure fällbar und zum Theil in Ameisensäure überführbar ist, legte dem Verf. den Gedanken nahe, die Diamidosäuren derselben Behandlung zu unterziehen, um eventuell eine quantitative Trennung oder wenigstens eine qualitative Differenzirung der Mono- und Diamidosäuren auszuarbeiten. Verf. hat vorläufig von dieser Arbeit Abstand nehmen müssen. (Ztschr. physiol. Chem. 1900. 31, 389.) ω

Ueber 9-Phenyladenin.

Von Ernest Fourneau.

Phenyltrichlorpurin reagirt mit Ammoniak schon bei 60° und liefert 3 verschiedene Producte: zwei isomere Monoaminophenylchlorpurine und ein basischeres Product, anscheinend ein Diaminophenylchlorpurin. Das in überwiegender Menge entstehende Monoaminoderivat ist ein Derivat des Adenins und hat die Formel I; denn beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° verwandelt es sich in das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dioxy-purin (III).



Bei der Reduction mit Jodwasserstoff giebt das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin in glatter Weise das 9-Phenyladenin (II). — Bei dem Phenylchlorpurin (IV) erfolgt die Einwirkung des Ammoniaks erst bei viel höherer Temperatur (140—150°) und führt dann ebenfalls zu zwei Monoaminoderivaten, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Salzsäure getrennt werden können. Das leicht lösliche ist 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin (V), für das zweite Amidoderivat bleibt dann Formel VI übrig. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 112.) β

Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol.

Von A. Ladenburg.

Bereits vor 17 Jahren (1884⁹⁾ hat Verf. die Methode der Wasserstoffaddition durch Natrium und Alkohol gefunden, durch welche es

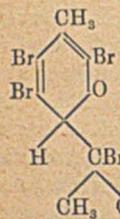
⁹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1884. 17, 156, 388.

ihm gelang, die Pyridine in Piperidine, die Dicyanüre in Diamine etc. zu verwandeln, und die seitdem in zahllosen Fällen gute Dienste geleistet hat. Verf. weist daher die Prioritätsreclamation Baeyer's⁹⁾ energisch zurück. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 200.) β

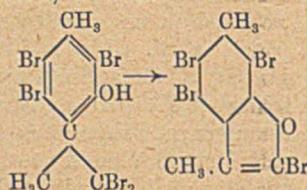
Erschöpfende Bromirung des Menthons.

Von Adolf Baeyer und Otto Seuffert.

Wie Baeyer und Villiger gefunden haben, kann man sich in vielen Fällen der erschöpfenden Bromirung mit Vortheil zur Feststellung des einem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelletes bedienen. Die Verf. haben nun der Vollständigkeit halber das Menthon der erschöpfenden Bromirung unterworfen. Als interessantestes Resultat der Untersuchung ist wohl zu bezeichnen, dass das Hauptproduct bei der Behandlung mit Alkalien in glatter Weise ein gebromtes Dimethylcumaron giebt; daneben verdient aber auch das Bromirungsproduct selbst, $C_{10}H_8Br_6O$, Beachtung, weil es zur Klasse der von Zincke durch Bromirung von alkylirten Phenolen erhaltenen Pseudoketobromide gehört und in allen Punkten das Verhalten derselben zeigt. Die wichtigsten Reactionen der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$, für welche die Verf. die Zincke'sche Formel annehmen, lassen sich folgendermassen erklären: 1. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ ist kein Phenol, da sie sich nicht ohne Zersetzung in Alkalien löst, giebt aber doch bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und etwas conc. Schwefelsäure ein Acetat. 2. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ färbt sich in Lösung auf Wasserzusatz vorübergehend roth und verwandelt sich unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Phenol $C_{10}H_7Br_5O$. Es findet hierbei nach Zincke die Bildung eines labilen, roth gefärbten *o*-Methylenchinons statt, das durch spontane Umlagerung in ein Phenol übergeht. 3. Das Phenol $C_{10}H_7Br_5O$ löst sich in Alkalien, die Flüssigkeit trübt sich aber gleich wieder, indem unter nochmaliger Bromwasserstoff-Abspaltung die Substanz $C_{10}H_6Br_4O$, Tetrabromdimethylcumaron, entsteht:



— Bemerkt sei noch, dass das krystallinische Product, welches durch die Einwirkung von Brom auf Menthon entsteht, ausser der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ noch etwa zu $1/6$ Tetrabrom-*m*-kresol enthält, welches durch Abspaltung der Isopropylgruppe aus dem Menthon gebildet wird. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 40.) β



Studien über Isatin.

Von L. Marchlewski und J. Buraczewski.

Die Verf. untersuchten die Constitution der Verbindung, die beim Verseifen des Condensationsproductes von Acetyl-*ψ*-Isatin mit *o*-Phenylendiamin entsteht, und kamen zu dem Resultat, dass der Körper entgegen den früheren Annahmen *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin ist. Man kann demnach von *ψ*-Isatinderivaten ausgehend zu Derivaten des Chinoxalins gelangen. Dieses Resultat auf das Verhalten wässriger Lösungen von Isatin zum *o*-Phenylendiamin angewandt, wobei Indophenazin und *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin entstehen, führt zu der Annahme, dass entweder Isatin in solchen Lösungen theilweise Isatinsäure bildet, oder dass dasselbe unter solchen Bedingungen in zwei Formen vorliegt, in einer Diketon- und Hydroxyketonform. Die letztere könnte nach einseitiger Condensation mit *o*-Phenylendiamin und Anlagerung von 1 Mol. Wasser die Chinoxalinabkömmlinge liefern. Die Verf. beschreiben einige dieser Verbindungen. — Als weitere Stütze der Indophenazinformel wird angeführt, dass die Alkylierungsproducte des Indophenazins identisch sind mit den Condensationsproducten von alkylirten *ψ*-Isatinen mit *o*-Phenylendiamin. Sodann beschreiben die Verf. die beim Condensiren von alkylirten ortho-Diaminen mit Isatin erhaltenen Resultate. Es entstehen hierbei keine Azoniumbasen, sondern Körper, die isomer mit Alkyliindophenazinen sind. Daraus ergibt sich der Schluss, dass in diesem Falle die Condensation des Isatins grundsätzlich anders verläuft, als im Falle mit ortho-Diaminen. Die entstehenden Körper werden von den Verf. Alkyl-(Alphyl)-*ψ*-Indophenazine genannt; sie liefern beim Erhitzen mit concentrirten Säuren Indophenazin. Endlich beschreiben die Verf. die Reaction zwischen Semicarbazid und Methyl-*ψ*-Isatin. Es bilden sich hierbei zwei Isomere von der Formel $C_{10}H_{10}N_4O_2$. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1900, 374.) δ

Ueber Abkömmlinge des Cyclopentadiens.

(Vorläufige Mittheilung).

Von Johannes Thiele.

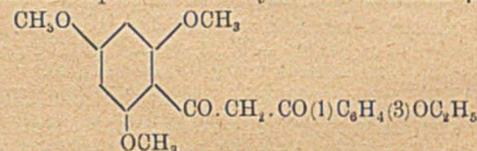
Im Cyclopentadien lässt sich ein Wasserstoffatom, wahrscheinlich in der Methylengruppe, durch Kalium ersetzen. Das Cyclopentadienkalium stellt gereinigt und getrocknet ein gelbliches Pulver dar, welches sich an der Luft in wenigen Augenblicken entzündet. Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in die frisch dargestellte, im Benzol noch suspendirte Kaliumverbindung stellte Verf. die Bis-

Cyklopentadiencarbonsäure, $(C_5H_5 \cdot COOH)_2$, dar; dieselbe wurde nach dem Reinigen erhalten als weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 210°. Von dieser Säure beschreibt Verf. den Dimethylester (Schmp. 85°) und das Tetrabromid des letzteren. — Cyclopentadien giebt auch mit Schwermetallen Verbindungen, die noch weiter untersucht werden sollen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 68.) β

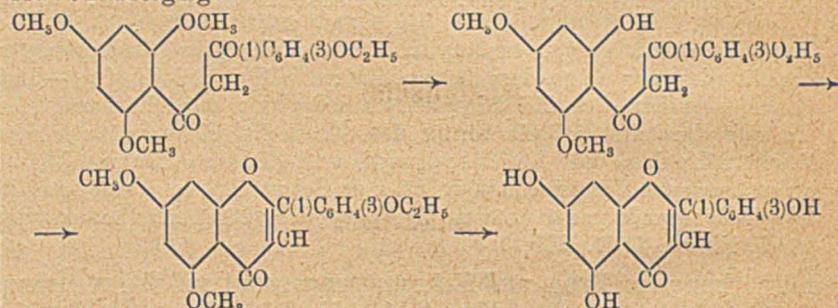
Ueber das 1,3,3'-Trioxyflavon.

Von St. v. Kostanecki und J. Steuermann.

Die meisten der bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe sind als mehrfach hydroxylierte Flavone oder deren Aether erkannt worden. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass noch weitere Polyoxyflavone in den Pflanzen aufgefunden werden. Die Verf. wollen daher die Polyoxyflavone in systematischer Weise darstellen. In der vorliegenden Mittheilung wird über ein Isomeres des Apigenins berichtet, zu welchem die Verf. in analoger Weise wie zum Chrysin, Apigenin und Luteolin gelangt sind. *m*-Aethoxybenzoesäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu einem β -Diketon



gepaart, welches beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung in das 1,3,3'-Trioxyflavon überging:

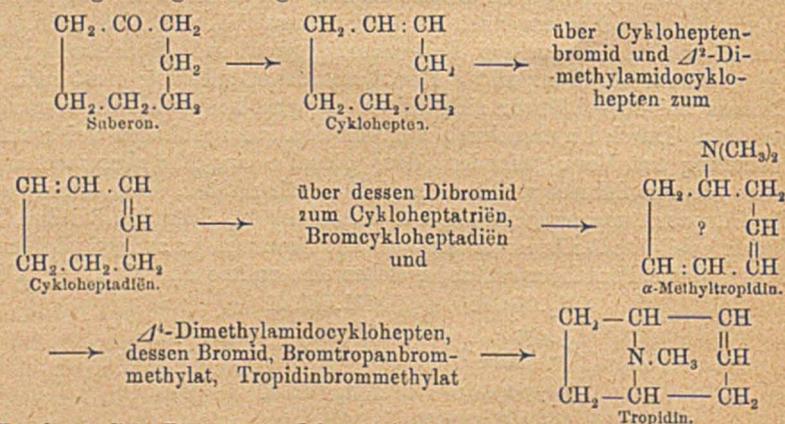


Das 1,3,3'-Trioxyflavon ist in Alkohol leicht löslich, es krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadelchen (Schmp. 299°). Es färbt geheizte Baumwolle nicht an. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 109.) β

Synthese des Tropicidins. (Vorläufige Mittheilung.)

Von Richard Willstätter.

Die Methode der Synthese von Tropan und Tropicidin besteht darin, dass der Weg des Abbaues dieser Alkaloide, der zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Ringe von 7 Kohlenstoffatomen führt, in umgekehrter Folge beschritten wird: Suberon liefert die Kohlenwasserstoffe Hydrotropiliden (C_7H_{10}) und Tropiliden (C_7H_8); aus den Hydrobromiden beider entstehen bei der Einwirkung von Dimethylamin Methyltropicidin und Methyltropane, und von diesen ungesättigten monocyklischen Basen führt eine Methode intramoleculärer Alkylierung zu vielen Derivaten des Tropans. Ohne auf die recht interessanten Details einzugehen, sei nachstehend nur der bei der Synthese des Tropicidins vom Verf. eingeschlagene Weg kurz skizzirt:



(D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 129.) β

Damascenin.

Von H. Pommerehne.

Zur Kenntniss des Damascenins, eines Bestandtheils der Samen von *Nigella Damascena*, theilt Verf. mit, dass dasselbe beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler quantitativ eine moleculare Umlagerung erleidet. Theilweise vollzieht sich dieselbe auch schon bei der Berührung mit schwächeren Alkalien, wie Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur. Der umgelagerte Körper zeigt den Charakter einer Säure. Verf. wird demnächst eingehender darüber berichten. (Arch. Pharm. 1901. 239, 35.) δ

⁹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, Sonderheft S. LVII.

Ueber Tetranitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin. Von R. Nietzki und Richard Dietschy. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 55.)

Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. II. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 61.)

Beiträge zur Kenntniss der Combinationen des Acetondicarbonsäureäthylesters mit Diazoverbindungen und Beobachtungen über die Spaltungsproducte jener Verbindungen. Von Carl Bülow und Wilh. Höpfner. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 71.)

Ueber das Dichloracetobrenzcatechin und das Dichloracetopyrogallol. Von H. Bruhns. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 91.)

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die gechlorten Oxyketone. Von H. Bruhns. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 97.)

Ueber eine Bildungsweise von Chromoderivaten. Von St. v. Kostanecki und A. Różycki. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 102.)

Ueber Condensation von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylenderivaten (3. Mittheilung). Von Franz Sachs und Eduard Bry. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 118.)

Darstellung von Oxyamido- und Oxyamidochlor-Ketonen. Von Franz Kunckell. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 124.)

Ueber die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine. Von Iwan Bewad. Hierüber ist im Wesentlichen bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden.¹⁰⁾ (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 94.)

Ueber Corybulbin. Von J. Gadamer und D. Bruns. (Arch. Pharm. 1901. 239, 39.)

Untersuchungen über Theobromin und Coffein und ihre Salzbildung. Von Th. Paul. (Arch. Pharm. 1901. 239, 48.)

4. Analytische Chemie.

Scheidung des Arsens.

Von Martin Rohmer.

Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass aus einer arsensäurehaltigen Lösung durch Destillation derselben im Strome von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd beträchtliche Mengen Arsen schnell und vollständig abgetrieben werden, wenn man der Lösung anfangs etwas Bromwasserstoffsäure zugesetzt hat. Es findet anscheinend eine katalytische Wirkung der letzteren statt, die vielleicht in der intermediären Bildung von Arsenpentabromid und der leichteren Reducirbarkeit dieser Verbindung begründet ist. Man kann so die Scheidung auch relativ grosser Mengen Arsen von den in der Mineralanalyse häufig vorkommenden Metallen sehr bequem durch eine einzige Destillation bewerkstelligen. Die Entfernung der schwefligen Säure aus dem Destillat erfolgt leicht durch Kochen am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlensäure. Das Arsen kann dann gewichtsanalytisch (Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wägen als Arsentrisulfid) oder maassanalytisch (mit Jodlösung) bestimmt werden. Verf. beschreibt genau die Ausführung der oben skizzirten Destillation etc., sowie die Trennung des Arsens vom Antimon und vom Zinn und giebt analytische Belege, die für die Genauigkeit des Verfahrens sprechen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 33.) β

Nachweis und Bestimmung ganz kleiner Mengen Mangan.

Von Hugh Marshall.

Verf. hat beobachtet, dass Ammoniumpersulfatlösung, welcher eine kleine Menge Silbernitrat zugesetzt ist, Zersetzung nach folgender Gleichung erleidet: $4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = 7\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Diese Reaction scheint auf der Bildung und Zersetzung des Silberperoxyds zu beruhen, das wahrscheinlich durch die Einwirkung von Wasser auf Silberpersulfat entsteht: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}_2$. Diese Oxydationsmethode schien geeignet zur Umwandlung von Manganoxydulsalz in Permanganat, und dies haben Versuche bestätigt. Ganz kleine Mengen Mangan konnten ganz leicht durch geringes Erwärmen der Lösung mit Persulfat in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure und unter Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Silbernitratlösung nachgewiesen werden. Bei kleinen Mengen scheidet sich kein Mangan-superoxyd ab; die Lösung bleibt ganz klar, nimmt aber die charakteristische rosa Farbe an, wenn die geeignete Temperatur erreicht ist. Diese Reaction kann colorimetrisch für quantitative Zwecke benutzt werden. (Chem. News 1901. 83, 76.) γ

Die Sulfocyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse.

Von R. G. van Name.

Cuprosulfocyanid (Cuprorhodanid). Im Jahre 1854 machte Rivot¹¹⁾ darauf aufmerksam, dass es möglich sei, das Kupfer gewichtsanalytisch durch Wägung als Kupfersulfocyanid zu bestimmen. Trotz der offenbaren Vorzüge, die Rivot's Methode in gewissen Fällen vor den anderen Verfahren zur Bestimmung von Kupfer besitzt, ist sie niemals in allgemeinen Gebrauch gekommen. Der Hauptgrund hierfür ist offenbar der, dass der Niederschlag auf einem gewogenen Filter

gesammelt und zur Wägung gebracht werden muss. Verf. verfuhr nun folgendermassen: Eine geeignete Quantität einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt wurde aus einer Bürette abgemessen, sodann hinreichend verdünnt und mit einigen ccm einer gesättigten Ammoniumbisulfidlösung versetzt. Hierauf wurde das Kupfer durch einen Ueberschuss von Ammoniumsulfocyanid gefällt. Den Niederschlag filtrirte man nach dem Absetzen über Asbest in einem gewogenen Tiegel ab, wusch ihn mit kaltem Wasser aus und trocknete ihn bei 110° bis zur Gewichtskonstanz. Die Methode ist leicht auszuführen und, wie die angeführten Resultate beweisen, von beträchtlicher Genauigkeit. — Silbersulfocyanid (Silberrhodanid). Das Silberrhodanid ist löslich in überschüssigem Rhodanammium oder Rhodanalkali, und in Folge dessen können diese letzteren Körper nicht für die Fällung des Silbers verwendet werden. Der umgekehrte Process jedoch — die Fällung eines löslichen Sulfocyanids durch einen Ueberschuss an Silbernitrat — giebt eine gute Methode zur Gehaltsbestimmung von Sulfocyanidlösungen, oder allgemeiner zur Bestimmung der Sulfocyanwasserstoffsäure. Verf. verfuhr folgendermassen: 25 ccm einer annähernd $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung wurden aus einer Bürette abgemessen, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wurde über Asbest im perforirten Platintiegel filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was gewöhnlich 2—3 Std. dauerte. Aus den Resultaten ergibt sich, dass die Bestimmung von Sulfocyaniden durch Fällung mit Silber und directe Wägung des Niederschlages durchaus anwendbar ist. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 26, 230.) δ

Bestimmung des Silbers in Schwefelerzen.

Von A. Hollard.

Die folgende Methode auf nassem Wege gestattet, das Silber in Erzen zu bestimmen, in denen dieses Metall in so geringer Menge vorhanden ist, dass man es nach der Methode auf trockenem Wege selbst nicht vermuthen dürfte. Handelt es sich z. B. um einen sehr silberarmen Kupferstein, so nimmt man 100 g von dem Stein und lässt darauf ein Gemisch aus 100 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Königswasser (3 Vol. Salpetersäure von 36° Bé. und 1 Vol. Salzsäure von 22° Bé.) einwirken. Danach dampft man ab, bis fast die weissen Schwefelsäuredämpfe verschwunden sind, und nimmt mit einem Gemisch aus 75 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure und 20 ccm Salpetersäure von 36° Bé. den Rückstand auf. Der unlösliche Theil, welcher alles Silber mit sehr wenig Kieselsäure enthält, wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in Kaliumcyanid wieder aufgelöst. Man verdünnt auf 250 ccm. Die Lösung soll 2 Proc. Kaliumcyanid enthalten. Sie wird mit einem Strom von 0,05 A. (bezogen auf die kleinen Hollard'schen Elektroden) elektrolytirt. Nach einigen Stunden ist die Fällung beendet. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und nach Volhard mit Sulfocyanid titrirt. Das Ende der Titration muss aber mittels titrirten Silbernitrates durch den Umschlag der rothen Farbe von Ferrisulfocyanid zur weissen Farbe des Silbersulfocyanids bestimmt werden. Man löst das Silber in 100 ccm eines ungefähren Gemisches aus gleichen Volumina Wasser und Salpetersäure und erhitzt zum Kochen, um alle salpetrige Säure zu verjagen. Zu der erkalteten Lösung setzt man 5 ccm 20-proc. Eisenammoniakalaunlösung, danach titrirte Ammoniumsulfocyanidlösung bis zur Rothfärbung. Sodann giebt man titrirte Silbernitratlösung (2 g Silber pro 1 l) zu, bis die rothe Farbe in rosa übergeht, danach rasch in weiss. — Wenn das Erz eine recht beträchtliche Menge Blei enthält, so findet sich das Silberchlorid in einer grossen Menge Bleisulfat versteckt, und seine Lösung im Cyanid ist schwierig. Da genügt es, das Bleisulfat in Natronlauge von 12° Bé. nach der Aufnahme des Verdampfungsrückstandes mit Salpeter- und Salzsäure zu lösen und dann weiter fortzufahren, wie oben angegeben ist. (Rev. Phys. Chim. 1901. 5, 55.) γ

Notiz zur Bestimmung des Glycerins.

Von J. Lewkowitsch.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Laborde¹²⁾ eine Methode zur Bestimmung des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten, welche auf folgender Reaction beruhte: $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_3 + \text{SO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Der Kohlenstoff soll sich quantitativ ausscheiden, und nach Waschen mit Salzsäure und nach Behandlung mit Ammoniak und Erhitzen bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze wurde der reine Kohlenstoff gewogen und auf Glycerin berechnet. Von F. Jean wurde diese Methode später als wichtiger Fortschritt bezeichnet und für die Bestimmung des Glycerins in Seifen, sowie in Fetten und Oelen im Allgemeinen empfohlen. Verf. hat nach den von Jean gegebenen Anweisungen zahlreiche Glycerinbestimmungen ausgeführt. Aus den mitgetheilten Daten geht hervor, dass man nach jener Methode alle möglichen Resultate erhalten kann; es ist fast unmöglich, zu verhindern, dass der fein vertheilte Kohlenstoff sich entzündet, auch ist der Kohlenstoff mehr oder weniger durch Asche verunreinigt. (The Analyst 1901. 26, 35.) β

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 512.

¹¹⁾ Compt. rend. 1854. 38, 868.

¹²⁾ Ann. Chim. anal. appliq. 1899. 4, 76, 110.

Ueber die Harnstoffbestimmung im Harn.

Von A. Braunstein.

Verf. hat das Mörner-Sjöqvist'sche Verfahren zur Harnstoffbestimmung controlirt und auf Grund der erhaltenen Resultate folgende Schlüsse gezogen: 1. Das Mörner-Sjöqvist'sche Verfahren ist für die quantitative Harnstoffbestimmung in Hippursäure enthaltenden Flüssigkeiten nicht brauchbar. 2. Die Angabe Böttker's, dass die Hippursäure keinen Einfluss auf die Resultate der Harnstoffbestimmung nach Mörner-Sjöqvist's Verfahren hat, ist nach den Versuchen des Verf. nicht verständlich. 3. Das vom Verf. vorgeschlagene Verfahren der quantitativen Harnstoffbestimmung (s. u.) giebt richtige Resultate und kann in Anbetracht seiner Einfachheit und Bequemlichkeit einen gewissen Vorzug gegen die übrigen genauen Methoden der Harnstoffbestimmung haben, was besonders für die praktischen Ziele und für die in chemischen Manipulationen weniger geübten Untersucher von Wichtigkeit sein muss. — Die Harnstoffbestimmung führt Verf. in folgender Weise aus: 5 ccm Harn werden mit 5 ccm einer Mischung von Baryumchlorid und Barythydrat und mit 100 ccm Alkohol-Aether (2:1) gefällt und das Gefäss verschlossen. Am folgenden Tage wird die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag 6—7 Mal mit etwa 50 ccm Alkohol-Aether ausgewaschen und das Filtrat bei einer 55° C. nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Nach dem Verjagen von Aether und Alkohol wird etwas Wasser und eine Messerspitze Magnesiumoxyd zugesetzt und die Flüssigkeit weiter verdampft, bis die Dämpfe keine alkalische Reaction mehr zeigen. Die bis auf 10—15 ccm eingeengte Flüssigkeit wird in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben übergespült, in welchen vorher 10 g krystallinische Phosphorsäure geschüttet sind. Das Gemisch wird in einem mit einem Thermoregulator versehenen Luftbade 4½ Stunden lang bei 140—145° C. erhitzt; die Verdampfung des Wassers nimmt nicht mehr als 1 Stunde in Anspruch. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung quantitativ in einen Kjeldahl'schen Destillationskolben übergeführt, mit Kalilauge alkalisch gemacht und das Ammoniak in die titrirte Schwefelsäure abdestillirt. Beim Zusatz von Kalilauge wird die Flüssigkeit nicht warm, wodurch ein Ammoniakverlust vermieden wird. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1900. 31, 381.) ω

Ueber die Prüfung von Firnissharzen.

Von J. Lewkowitsch.

Verf. theilt eine Reihe von Constanten (Säure-, Verseifungs-, Jodzahl etc.) verschiedener Harze mit, denen die entsprechenden Daten für die auf 300° C. erhitzten Harze zur Seite gestellt sind. Irgendwelche Regelmäßigkeiten, die vielleicht für die praktische Prüfung von Firnissen Bedeutung haben könnten, lassen sich nicht ersehen. (*The Analyst* 1901. 26, 37.) β

5. Nahrungsmittel-Chemie.**Lactodensimeter zum Gebrauch bei geringen Milchmengen.**

Von H. Poda.

Um auch mit verhältnissmässig geringen Mengen Milch das spec. Gewicht genau aräometrisch bestimmen zu können, hat Joh. Greiner in München auf Anregung des Verf. kleine Aräometer mit eingeschmolzenem Thermometer construirt, deren Länge 21 cm und deren Durchmesser 1,5 cm beträgt. Die Scala schwankt bei dem einen Aräometer, das zur spec. Gewichtsbestimmung von Milch Verwendung finden soll, zwischen 1,024 und 1,037, bei dem zweiten für Milchserum bestimmten Instrument zwischen 1,018 und 1,032. Um das freie Schwimmen der Aräometer in der Milch an jedem Orte zu ermöglichen, dient ein kleiner Dreifuss, in welchen mittels beweglicher Metallringe ein Reagensglas von 22 cm Länge und 2,3 cm Durchmesser eingesetzt ist. Dadurch, dass das Reagensglas in beweglichen Ringen hängt, ist seine Lage stets eine verticale. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm.* 1901. 4, 22.) β

Die Zusammensetzung von indischer Kuh- und Büffelmilch.

Von J. Walter Leather.

Die Milch von indischen Kühen zeigt, wie die mitgetheilten Analysen beweisen, keinen wesentlichen Unterschied gegen die Milch von europäischen Kühen. Das Verhältniss zwischen Milchzucker, Proteiden und Mineralsubstanz entspricht der Proportion 13:9:2; der Gehalt an Butterfett ist hoch, 4—6 Proc. Die aus der stets weissen indischen Kuhmilch hergestellte Butter ist in ungefärbtem Zustande sehr blassgelb. Die Büffelmilch ist meist durch einen ausserordentlich hohen Gehalt an Butterfett ausgezeichnet: 7 und 8 Proc. wurden gewöhnlich, in einem Falle beinahe 10 Proc. gefunden. Die Büffelmilch, wie die daraus hergestellte Butter ist fast immer ganz weiss. Der Gehalt an Proteiden in der Büffelmilch (3,5—4,3 Proc.) ist entschieden höher als in der Kuhmilch, der Gehalt an Milchzucker und Mineralsubstanz ist ziemlich derselbe wie bei der Kuhmilch. Das Verhältniss zwischen spec. Gewicht, festem Nichtfett und Fett entspricht sowohl für Kuh- wie für Büffelmilch den von Richmond und anderen Autoren für englische Kühe gefundenen Werthen. (*The Analyst* 1901. 26, 40.) β

Halphen'sche Reaction auf Baumwollsamönl.

Von E. Wrampelmeyer.

Die Empfindlichkeit der Halphen'schen Reaction auf Baumwollsamönl wird bedeutend erniedrigt, wenn man bei der Ausführung der Reaction nach Soltsien den als Lösungsmittel dienenden Amylalkohol weglässt. Auch muss man nach letzterer Arbeitsweise $\frac{3}{4}$ Std. erhitzen, während man bei Verwendung von Amylalkohol schon nach $\frac{1}{4}$ -stünd. Erhitzen ein sicheres Resultat erhält. Bei der Ausführung verwendet Verf. je 10 ccm Oel und Amylalkohol, 2 ccm Schwefelkohlenstoff, welcher 1 Proc. Schwefel enthält, und erhitzt in einem mit Steigrohr versehenen Reagensglase im gewöhnlichen kochenden Wasserbade $\frac{1}{4}$ Std. lang. Bei selbst ziemlich dunklen Oelen konnten noch sicher 5 Proc. Baumwollsamönl nachgewiesen werden. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel* 1901. 4, 25.) β

Nach einer neueren Publication Soltsien's¹³⁾ verwendet letzterer auch wieder Amylalkohol zur Halphen'schen Probe auf Cottonönl.

Chocoladenmehle.

Von A. Beythien und H. Hempel.

Unter obigem Namen gelangen nach den Beobachtungen der Verf. dunkelchocoladenbraune Pulver in den Handel, welche aus 10—18 Proc. Chocolade, 40—55 Proc. Rohrzucker und aus 35—48 Proc. Weizenmehl bestehen, und welche theils durch Sandelholz, theils mit einem Theerfarbstoffe gefärbt waren. Zweifelsohne entspricht die Beschaffenheit der Waare keineswegs dem für dieselbe gewählten Namen; denn ein Product, das nur 10—18 Proc. Chocolade und dazu 40 Proc. Mehl enthält, ist kein Chocoladenpulver mehr. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel* 1901. 4, 23.) β

Praktisches Verfahren zur Behandlung von verschimmeltem Wein.

Von Ed. Crouzel.

Um verschimmelten Wein wieder trinkbar zu machen, behandelt Verf. denselben mit recht trockenem Kaffeesatz und dem Pulver der florentiner Iris in einer Menge von 250 g Kaffeesatz und 15 g Irispulver pro 1 hl. Man bringt das Gemisch in die Fässer durch das Spundloch hinein, rührt kräftig durch mit einem Stock und zieht nach 4—5 Tagen ruhigen Stehens den Wein ab. (*Répert. Pharm.* 1901. 3. Sér. 13, 49.) γ

6. Agricultur-Chemie.**Zur Bestimmung des Kaligehaltes im Ackerboden.**

Von A. Rümpler.

Verf. hat in einer Reihe von Ackererden diejenigen Mengen von Kali bestimmt, welche sich mittels Kalkwassers oder mit einer Lösung von Chlorkalium auswaschen lassen, und hat dabei gut übereinstimmende Resultate erhalten. Wird eine Ackererde auf dem Filter mit einer bestimmten Menge eines jener Lösungsmittel ausgewaschen, so wird ein gewisser Theil des in derselben enthaltenen Kalis gelöst; eine grössere Menge des Lösungsmittels aber wäscht nichts mehr aus, so dass diese Methode als eine quantitativ genaue bezeichnet werden kann. Verf. vermuthet, dass das hierbei sich lösende Kali dasjenige ist, welches in den zeolithartigen Silicaten des Bodens enthalten ist und als das eigentlich pflanzenernährende betrachtet werden kann. Den Beweis hierfür hofft er durch entsprechende Vegetationsversuche, bei denen Pflanzen in nach seiner Methode ausgewaschener Erde gezüchtet werden, zu erbringen. (*Landw. Versuchsstat.* 1901. 55, 149.) ω

Ueber den Einfluss verschiedener Impfstoffmengen auf die Knöllchenbildung und den Ertrag von Leguminosen.

Von F. Nöbbe und L. Hiltner.

Bei der Verwendung der Reinculturen von Knöllchenbakterien spielt die Frage nach der Menge des Impfstoffes, welcher zur Erzielung des Maximalerfolges auf einer gegebenen Fläche erforderlich ist, eine ausserordentlich wichtige Rolle. Seit einer Reihe von Jahren versuchten daher die Verf. festzustellen, wie weit die von ihnen als „Normalmenge“ empfohlene und verwendete Impfstoffmenge herabgemindert werden dürfte, ohne den Erfolg zu gefährden, und welchen Einfluss andererseits eine namhafte Steigerung dieser Normalmenge hervorrufe. Die entsprechende Menge wurde bei den Versuchen planmässig vermehrt bzw. vermindert. Ein Unterschied, der auf die verschiedene Impfwweise zurückzuführen wäre, ist weder in der Wirkung auf das Wachstum der Pflanze, noch auf die Zahl, Ausbildung und Grösse der Knöllchen hervorgetreten. Auch bei den Versuchen mit Nitragin traten Unterschiede bis zuletzt zwischen den verschiedenen geimpften Pflanzen nicht auf, doch bestätigte sich die alljährliche Beobachtung, dass die durch Bakterien mit Stickstoff versorgten Pflanzen weniger zum Blühen, als zu einer üppigen Entwicklung der vegetativen Organe neigen. Die Verf. ziehen aus den Versuchen den Schluss, dass die Menge des Impfstoffes innerhalb der Grenzen 1:10000 keinen Einfluss auf die Wirkung ausübt, denn die Abweichungen der Ernten unter einander gehen keineswegs mit der Impfstoffmenge parallel. Es ist ferner durch diese Versuche erwiesen, dass die fabrikmässig hergestellte Nitraginmasse noch eine hundertfache

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 52.

Verdünnung erlaubt, ohne dass der Erfolg im Geringsten vermindert wird. Man könnte sogar versucht sein, aus den Versuchen zu schliessen, dass die für die Felddüngung empfohlene Menge der Reincultur-Bakterien wesentlich herabgemindert werden könne; die Verf. halten jedoch eine solche Schlussfolgerung für bedenklich, da im freien Acker die Verhältnisse ungünstiger als in dem sterilisirten reinen Sandboden der Versuchsgefässe liegen. (Landw. Versuchsstat. 1901. 55, 141.) ω

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Prüfung des weissen Präcipitates.

Von K. Dieterich.

Nach dem D. A.-B. IV soll weisses Präcipitat beim Erwärmen in verdünnter Essigsäure vollständig löslich sein. Zahlreiche Handelssorten genügen dieser Anforderung nicht. Selbst hergestelltes, weisses Quecksilberpräcipitat, welches genau bei 30° getrocknet war, war schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Essigsäure völlig löslich. Beim Erwärmen treten Ausscheidungen — wahrscheinlich Kalomel — ein. Die Vermuthung des Verf., dass die Handelspräparate bei zu hoher Temperatur getrocknet seien, bestätigte ein Versuch, indem bei 70° getrocknetes, selbst hergestelltes weisses Quecksilberpräcipitat in verdünnter Essigsäure unlöslich war. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 140.) s

Darstellung eines alkalifreien Eisensaccharates.

Von E. Unger.

Der Eisenzucker, Ferr. oxyd. sacch., des D. A.-B. IV liefert eine Tinct. Ferri comp., die nicht völlig übereinstimmt mit dem bekannten Athenstädt'schen Präparat, da sie eine geringe Menge Alkali enthält. Die Beseitigung des Alkalis erreicht Verf. durch Neutralisation mit Weinsäure. Auf folgende Weise erhält man das beliebte Eisenpräparat von vorzüglicher Beschaffenheit: 1. 1200 g Liq. Ferri sesquichl., 900 g Aq. dest., 900 g Liq. Ammon. caust.; die Mischung von Wasser und Salmiakgeist wird allmählich und unter jedesmaligem Abwarten der Auflösung des zunächst entstandenen Niederschlages zugefügt. — 2. Liq. Ammon. caust. 300 g, Aq. dest. 6000 g; 1 und 2 giesst man langsam unter Umrühren gleichzeitig in Aq. dest. 24 kg. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf einem Colirtuch gesammelt, gut abtropfen gelassen und mit 1 kg Sacch. pulv. gemischt. Nach Zusatz von 100 g Liq. Natr. caust. erwärmt man bis zur vollständigen Lösung und dampft auf ein Gewicht von 2 kg ein. Der so erhaltene Syrup enthält 6 Proc. Eisen. — Um daraus eine Tinct. Ferri comp. darzustellen, mischt man Sir. Ferr. oxyd. sacch. 6-proc. 100 g mit 1767 g Aq. dest. und neutralisirt mit Weinsäurelösung (1:10). Andererseits mischt man 633 g Sir. simpl. heiss mit 500 g Spiritus, vereinigt beide Mischungen und aromatisirt mit Tinct. Aurant. cort. 9 g, Tinct. aromat. 3 g, Tinct. Cinnam. 3 g, Tinct. Vanillae 3 g und Aether. acet. 6 Tropfen. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 113.) s

Alkalifreies Eisensaccharat.

Von W. Bruns.

Verf. stellt ein solches seit Jahren dar, wie folgt: Liq. Ferri sesquichl. 1500 g und Aqua commun. 10 kg werden unter Umrühren versetzt mit einer Lösung von 1300 g Soda in 5 kg Wasser. Der Niederschlag wird zunächst im Flanellbeutel unter der Wasserleitung ausgewaschen und dann mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis Silbernitrat nur noch schwach reagirt. Man lässt abtropfen, bringt den Niederschlag mit 2½ kg Zucker und 1 kg destillirtem Wasser in einen Kupferkessel und kocht unter Zusatz einer hinreichenden Menge (etwa 40 g) Natriumtartrat so lange, bis Alles gelöst ist. Das Gewicht wird dann mit destillirtem Wasser auf 10 kg gebracht. Auf 1 kg Tinct. Ferr. comp. kommen 300 g dieses Ferr. oxyd. sacch. fluidum. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 123.) s

Nachweis von Verfälschungen in Drogen mit Hilfe der X-Strahlen.

Von M. I. Wilbert.

Verf. empfiehlt angelegentlich die Verwendung der X-Strahlen zum Nachweis von Verfälschungen in solchen Drogen, welche sich zur mikroskopischen Untersuchung nicht eignen, oder deren makroskopische Prüfung keinen sicheren Anhalt betreffs ihrer Zusammensetzung giebt, so z. B. Opium, Asa foetida. Unter den vom Verf. auf Fremdstoffe untersuchten Drogen fanden sich Gummi arabicum, Senegal-Gummi und Manna verhältnissmässig frei von anorganischen Beimengungen; Asa foetida ist fast immer in grober Weise verfälscht. Von einigen untersuchten Proben Benzoë hatte eine geringe Menge Lehm beigemischt; Handelsproben von Aloë waren alle frei von Sand und Schmutz. (Amer. Journ. Pharm. 1901. 73, 78.) β

Untersuchung der Catha edulis.

Von A. Beitter.

Catha edulis, das Kat der Araber und Abessinier, gehört zur Familie der Celastrineen. Sie bildet seit Jahrhunderten ein beliebtes und unentbehrliches Genussmittel für ganze Völkerstämme analog dem Opiumgenuss der Chinesen, dem Haschi der Inder oder dem Betelkauen der Indianer. Es konnte aus derselben ein Alkaloid gewonnen werden, anscheinend von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_2O$, jedoch war die erhaltene Menge zu gering zu einer näheren Untersuchung. Die physiologische

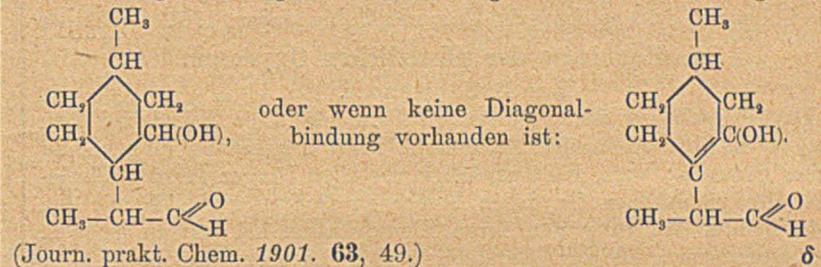
Wirkung des Katins zeigte bei Fröschen nach der Injection Lähmungserscheinungen. Ausserdem enthält Catha edulis noch Gerbsäure, Mannit und ätherisches Oel. Von letzterem standen nur wenige Tropfen zur Verfügung; es ist gelb, specifisch leichter als Wasser und hat einen durchdringenden Geruch. (Arch. Pharm. 1901. 239, 17.) s

Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben.

(II. Abhandlung.)

Von J. Kondakow und N. Bachtschiew.

Die Verf. haben weitere Untersuchungen zur Ausfüllung der wesentlichen Lücken in der Abhandlung von M. Bialobrczeski¹⁴⁾ ausgeführt. Das Untersuchungsmaterial, das ätherische Oel, war von Schimmel & Co. oder von Haensel (Pirna) bezogen. Seinen Eigenschaften und seinen Bestandtheilen, besonders dem Gehalte an Diosphenol nach, unterscheidet sich, wie aus den beigegebenen Daten ersichtlich, das Oel der ersteren Firma sehr vom Oel der anderen Firma. Das ätherische Oel von Schimmel & Co. aus Barosma betulina ist reicher an Diosphenol als das Oel aus Barosma serratifolia. Das Oel von Haensel, auch aus Barosma betulina, ist so arm an Diosphenol, dass es nur durch Ausfrieren abgeschieden werden kann und dabei noch in sehr kleiner Menge; aus dem Oel von Barosma serratifolia wurden gar keine Diosphenolkrystalle abgeschieden, auch nicht bei -20°. Die besten Oele enthalten nach den Ergebnissen der Verf. annähernd 10 Proc. Kohlenwasserstoff, 60 Proc. Keton, 20 Proc. Diosphenol, 5 Proc. Harze und 5 Proc. andere Beimengungen. Weiter wurde constatirt, dass, je höher das specifische Gewicht und je geringer das Brechungsvermögen war, desto grösser der Diosphenolgehalt sich ergab. Aus der Gesamtheit der von Bialobrczeski und den Verf. ausgeführten Untersuchungen geht endgültig hervor, dass das ätherische Oel der Buccoblätter aus Kohlenwasserstoff, Keton und Diosphenol besteht. Der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch und besteht aus einem Gemenge von *d*-Limonen und Dipenten. Als Keton des Oeles ist das Menthon nachgewiesen worden. Die eingehende Untersuchung des Diosphenols hat zu folgender Structurformel geführt:



Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Olacaceen. Diese fast ausschliesslich tropische Familie hat in Brasilien 11 Gattungen mit 43 Arten. — Ximenia americana, als Ameixeira de terra oder einheimischer Pflaumenbaum bezeichnet. Das säuerlich-süss schmeckende Fruchtfleisch der einer Pflaume ähnlichen Steinfrucht dient hauptsächlich zur Bereitung von Marmelade. Der Kern dient als Ersatz der Mandel. Die bräunliche Samenschale schmeckt bitter und wird in Form von Decoct oder Tinctur als Tonicum verwendet. — Liriosma ovata im Staate Amazonas ist angeblich die Stammpflanze der officinellen Wurzel Muyra-Puama. Sie wird als Decoct, Tinctur und Fluidextract als Aphrodisiacum gebraucht. Verf. erhielt daraus zu 0,05 Proc. den stark bitteren, krystallinischen Körper Muyrapuamin, ausserdem zu 0,4 Proc. einen amorphen Bitterstoff, ferner 0,38 Proc. Fett und 1,3 Proc. Harzsäuren. — Tetrastylidium Engleri, ein Urwaldbaum von 10–15 m Höhe im Staate Minas. Die Rinde dient als Volksmittel bei Diarrhöe. Die runden, gelb-braunen Früchte enthalten roth-bräunliche Samenkerne mit etwa 16 Proc. fettem Oel. Letzteres ist dickflüssig, hellbräunlich, von ekelregender bitterem, kratzendem Geschmack. Die Kerne enthalten ferner einen amorphen, gelblichen Bitterstoff, Harzsäure und Gerbsäure. — Agonandra brasiliensis in Ceará, Minas, Pianhy als Pó d'elho do Campo oder Steppenknoblauchbaum bekannt. Die länglich elliptischen Blätter entwickeln beim Reiben einen starken knoblauchartigen Geruch und werden zu Bädern bei Rheumatismus gebraucht. (D. pharm. Ges. Ber. 1901. 11, 40.) s

Die analytischen Methoden des neuen Deutschen Arzneibuches. Von Düsterbehn. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 111, 121.)

Betrachtungen über das neue Deutsche Arzneibuch. Von E. Beuthner. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1901. 39, 43, 58.)

Ueber die Oeldrüsen. Von A. Tschirch und O. Tunmann. (Arch. Pharm. 1901. 239, 7.)

Nochmals das Imprägniren der Verbandstoffe. Von A. Russow. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 140.)

Die Heftplastervorschrift des D. A.-B. IV. Von A. Roos. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 141.)

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 231; Pharm. Ztschr. Russl. 1896. 35, 449.

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Beiträge zur Wachstumsgeschichte der Bambusgewächse.

Von K. Shibata.

Die Stärke wird in parenchymatischen Zellen der Rhizome, Halme und Wurzeln als Hauptreservestoff abgelagert. Die Verminderung derselben im Winter wurde nicht beobachtet, während zur Zeit des raschen Austreibens von Schösslingen eine unverkennbare Stärkezunahme (transitorisch) in benachbarten Rhizomtheilen constatirt wurde. Die Glykose dient als Baumaterial in wachsenden Theilen der Schösslinge und ist in schon fertig gestreckten Internodien derselben transitorisch reichlich aufgespeichert. Der Rohrzucker tritt als das Lösungsproduct der Stärke im Parenchym der Rhizome und Halme auf. In schnell wachsenden Schösslingen fand eine ausgiebige Eiweisszersetzung statt, dabei trat Thyrosin in bedeutender Menge auf. Thyrosin und Asparagin zeigen einen weitgehenden Unterschied in ihrem Verhalten. Thyrosin wird schwerer und langsamer für Eiweissregeneration verbraucht, so dass es in schon erwachsenen Theilen eine Zeit lang zurückbleibt. Hingegen wird Asparagin leicht und rasch dazu verwendet und kommt nur an Stellen vor, wo eine lebhaftige Stoffbildung stattfindet. Gerbstoffe kommen nur in Schösslingen einzelner Arten vor, und Fette spielen hierbei keine wichtige Rolle, sowohl als Wanderstoffe, wie als Reservestoffe. Phosphor, Kalium, Magnesium und Chlor werden in den Reservestoffbehältern aufgespeichert, dabei kommt Magnesium gewöhnlich vorwiegend in Siebröhren vor. Calcium und Schwefel sind gewöhnlich nicht direct nachweisbar. Die Mineralstoffe wandern bei rascher Entwicklung der Schösslinge schnell von den Rhizomen aus und werden in den wachsenden Theilen angesammelt. In der Spitze der Halme, Rhizome und Wurzeln befinden sich Phosphor und Magnesium in direct nachweisbarer Form fast ausschliesslich in Procambialsträngen. Schwefel wird erst im wachsenden Theile der Schösslinge deutlich nachweisbar. Die vom Boden aufgenommenen Nitrate werden wahrscheinlich schon in den Wurzeln und Rhizomen zu organischen Verbindungen verarbeitet. Die Auflösung der Stärke und Entleerung der Lösungsproducte aus den Rhizomen kann unabhängig von der Entwicklung der Schösslinge fortgehen. (*Journ. of the College of science, Imperial Univers., Tokio, Japan, 1900. 8, 427.*) v

Zur Kenntniss der pflanzlichen Oxydasen.

Von B. Slowtzoff.

Da die Isolirung der oxydirenden Fermente viele Schwierigkeiten bietet, so ist ihre chemische Natur noch nicht Gegenstand eingehender Studien gewesen; Verf. hielt es daher vor allen Dingen für wünschenswerth, die pflanzlichen Oxydasen besser zu isoliren und sich mit den Gesetzen ihrer Wirkung und ihren Eigenschaften bekannt zu machen. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Laccase, welche in der Pflanzenwelt sehr verbreitet ist und als Typus eines oxydirenden Fermentes gilt, dienten Kartoffeln und Kohl. Die Lösung der erhaltenen Laccase gab intensive Biuretreaction, Xanthoprotein-, Millon'sche, Liebermann'sche, Pettenkofer'sche und Adamkiewicz'sche Reaction, ebenso alle Alkaloid- und Fällungsreactionen. Bei vollständiger Sättigung der Fermentlösung mit Magnesiumsulfat fällt die Laccase nicht ganz aus, Kochsalz und Natriumsulfat fällen sie gar nicht, dagegen wird sie bei vollkommener Sättigung mit Ammoniumsulfat vollständig gefällt. Aethylalkohol fällt sie nur bei einem Gehalt von 90 Proc. aus. Aus den weiteren Untersuchungen zieht Verf. die folgenden Schlüsse: 1. Die Laccase gehört zu den Fermenten, denn sie verliert ihre Wirkung bei hohen Temperaturen, und ihre Wirkung ist proportional der Quadratwurzel ihrer Menge, ferner ist die Menge des entstandenen Productes eine Function der Menge des Fermentes, nicht aber der Menge der oxydirenden Substanz. 2. Zu den günstigsten Bedingungen der Oxydasewirkung gehört schwach alkalische Reaction, wie schon Bertrand und Bourquelot gefunden haben. 3. Die Laccase kann auf Grund ihres Stickstoff- und Schwefelgehaltes und ihrer Reactionen zu den Eiweisskörpern gerechnet werden. Ihr Aschengehalt kann sehr gering sein, ohne einen Einfluss auf die Oxydationswirkung zu haben; sie enthält weder Mangan, noch Phosphor. 4. Die Laccase wird weder durch schwache Säuren, noch durch peptische oder pankreatische Verdauung zerstört. Die tödtliche Temperatur für die Laccase variirt je nach der Reinheit des Präparates; die reinsten Präparate wurden schon bei 50° C. zerstört, die aschereichsten erst bei 65—70°. (*Ztschr. physiol. Chem. 1900. 31, 227.*) ω

Ueber gerinnungshemmende Agentien im Organismus höherer Wirbelthiere.

Von E. P. Pick.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass die beobachteten „Pepton“-Wirkungen in der That den Albumosen oder doch bestimmten Spaltungsproducten der Eiweisskörper, oder bestimmten Verdauungsproducten zukommen. Immerhin muss bei der grossen Verbreitung anticoagulirend wirkender Stoffe und bei der ausserordentlich geringen Dosis, die bei einzelnen für eine volle Entfaltung ihrer Wirkung nöthig ist, die letztere Wirkung ernstlich in's Auge gefasst werden. Aus den Untersuchungen des Verf. geht

zunächst hervor, dass das Auftreten der gerinnungshemmenden Substanz nicht an die Spaltung durch ein Ferment geknüpft ist, da das Trypsin und das proteolytische Ferment der Autolyse in dieser Richtung unwirksam, Pepsin zum Mindesten entbehrlich ist. Albumosengemenge aus Rohfibrin, wenn sie durch Einwirkung von Trypsin, Autolyse oder Alkali erhalten sind, besitzen keine Wirkung auf die Blutgerinnung, obgleich sie nachweisbar Albumosen enthalten, die sich von den durch Pepsinsalzsäure oder Säure allein erhältlichen zur Zeit nicht unterscheiden lassen. Ferner zeigten die Untersuchungen, dass sich aus reinen Eiweisskörpern (Edestin, Casein) keine gerinnungshemmende Substanz gewinnen lässt, und dass die durch Säuren gebildeten Spaltungsproducte ihre gerinnungshemmende Wirkung bei entsprechender Reinigung verlieren. Die dem Witte-Pepton und den durch Säure-Einwirkung erhaltenen Producten des Rohfibrins zukommende Wirkung ist nicht den in diesen Gemengen enthaltenen typischen Albumosen und Peptonen zuzuschreiben, sondern einer diesen anhaftenden, leicht durch Alkohol zerstörbaren Beimengung. Gerinnungshemmende Stoffe, bezw. ihre Vorstufen kommen bei den höheren Wirbelthieren nicht nur im Blute vor, sondern besitzen überhaupt eine grosse Verbreitung. Eine bestimmte Beziehung dieses Vorkommens zu den einzelnen Organen lässt sich daraus vorläufig nicht mit Sicherheit entnehmen. Dort, wo die Gerinnungswirkung sich nachweisen lässt, fehlen auch die anderen typischen Symptome der „Pepton“-Vergiftung nicht. Insbesondere ist die hohe Giftigkeit des aus Magencumosa dargestellten Präparates bemerkenswerth. Weiter geht aus den Versuchen hervor, dass die gerinnungshemmende und toxische Wirkung dem Gehalt an Albumosen und Pepton ganz und gar nicht parallel geht, und dass nicht den Verdauungsproducten als solchen eine gerinnungshemmende Wirkung zukommt, sondern einer beigemengten, möglicherweise in sehr kleiner Menge vorhandenen, aber sehr wirksamen Substanz. Es giebt „Peptone“ ohne „Peptonwirkung“ und „Peptonwirkung“ ohne „Peptone“. Hofmeister hat für die ausserordentlich wirksame Substanz den Namen „Peptozym“ vorgeschlagen; die Muttersubstanzen, aus welcher das Peptozym des Fibrins, der Leber etc. erhalten werden kann, dürften dann vorläufig als „Peptozymogene“ zu bezeichnen sein. Verf. beschreibt noch weiter die Eigenschaften des Peptozyms und die Vergleichende der Wirkung desselben mit jener anderer, die Gerinnung beeinflussender Factoren des Organismus und bespricht zum Schluss noch die „Peptonimmunität“, die er an obige Nomenklatur anschliessend als „Peptozymimmunität“ bezeichnet. (*Ztschr. physiol. Chem. 1900. 31, 235.*) ω

Ueber die Existenz eines das Salol spaltenden Fermentes in den Organen und in gewissen Secreten.

Von Nobecourt und P. Merklen.

Die Verf. haben in vitro die Einwirkung verschiedener Organe und einiger Secretes vom Menschen, Kaninchen und Meerschweinchen auf das Salol untersucht. Aus den Versuchen ergiebt sich das Resultat, dass die meisten Organe (Leber, Milz, Niere, Lunge, Gehirn) und gewisse Secretes (Frauen- und Hundemilch, Galle, Pankreassaft etc.) das Salol spalten. Diese Erscheinung vollzieht sich bei einer zwischen 21 und 27° schwankenden Temperatur; sie ist Null oder sehr schwach beim Gefrierpunkt und verschwindet beim Erhitzen auf 60° und darüber. Die Alkalinität des Mediums begünstigt sie, dessen Acidität verhindert sie. Diese Einwirkung scheint also durch ein Ferment bewirkt zu werden, welches hydratisirt. Hanriot hält dieses fragliche Ferment für die Lipase. (*La Semaine médicale 1901. 21, 61.*) γ

Die künstliche Darstellung der immunisirenden Substanzen (Nucleasen-Immuno-proteidine) und ihre Verwendung zur Therapie der Infectionskrankheiten und zur Schutzimpfung an Stelle des Heilserums.

Von Rudolf Emmerich und Oskar Loew.

Nach Ansicht der Verf. sind die sogen. Antitoxine Verbindungen der von Bakterien erzeugten proteolytischen Enzyme — Nucleasen — mit Körpereweiss. Die Anhäufung solcher Körper im Blute geht nur bis zu einer gewissen Grenze. Es kann deshalb hochprocentiges Heilmaterial besser ausserhalb des Körpers gewonnen werden. Um zunächst ein an Nucleasen reiches Material zu gewinnen, werden Culturen in eiweissfreien, nur langsame Entwicklung gestattenden Medien benutzt. Die durch Berkefeld-Filter keimfrei gemachten Nährlösungen werden im Vacuumapparat bei 20—36° stark eingeengt, dann durch Dialyse von Salzen und Giften, von letzteren eventuell noch durch längeres Stehen unter Zusatz von Trikesol befreit. Die so erhaltene stark immunisirende Lösung wird mit frisch gelassenem Rinderblut, dem 0,3 Proc. Natriumoxalat und 0,4 Proc. Aetzkali zugesetzt wurden, 6—8 Std. bei 37° digerirt. Schliesslich wird die Lösung durch Eingiessen in die zehnfache Menge absoluten Alkohols gefällt. Das Verfahren, das übrigens die Verf. selbst noch für verbesserungsfähig halten, ist zunächst für die Pyocyanase, welche gegen Milzbrand-, Diphtherie- und Typhusbacillen wirksam ist, und für Erysipelase durchgeführt worden. (*Ztschr. Hygiene 1901. 36, 9.*) sp

Ueber neuere Local-Anästhetica. Von Edm. Springer. (*Pharm. Ztg. 1901. 46, 138.*)