

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. März 1895.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 24.)

No. 7. Jahrgang XIX.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Verhältniss des Molecular- und Aequivalentgewichtes zu dem spec. Gewichte bei den festen und flüssigen Körpern.

Von U. Alvisi.

Nach einer schon von Avogadro im Jahre 1824 ausgesprochenen Ansicht, die Entfernung der Mittelpunkte der Molecüle wäre auch bei festen und flüssigen Körpern gleich, und ihr spec. Gewicht wäre daher mit dem der Molecüle proportional, wenn dieses Verhältniss durch viele von der Beschaffenheit dieser Körper abhängigen Umständen nicht verändert würde. Um die Kenntniss zu erweitern, hat der Verf. das Molecular- und Aequivalentvolum, d. i. den Quotienten des Molecular- bzw. Aequivalentgewichtes für das spec. Gewicht vieler Chlor-, Brom- und Jodverbindungen berechnet. Aus den vom Verf. aufgestellten Tabellen ist Folgendes ersichtlich: 1. Für dieselbe Gruppe der Verbindungen schwankt der genannte Quotient in engen Grenzen; er ist aber verschieden für verschiedene Verbindungsgruppen. 2. Für die grösste Zahl der Chloride kommt das Aequivalentvolum der Zahl 26 nahe; man kann daher schreiben: $\frac{\text{äquiv. Gewicht}}{\text{spec. Gewicht}} = \text{constant } 26$. Die

Constante der Brom- und Jodverbindungen schwanken bezw. zwischen 32 und 38. Viel weniger übereinstimmend sind die Zahlen, welche für die Fluoride, deren spec. Gewichte bekannt sind, berechnet wurden. Ihr Werth entspricht im Allgemeinen der Hälfte von denjenigen der Chloride (12,5 im Mittel). 3. Die grössten Schwankungen erfolgen für die Verbindungen der ein- und mehrwerthigen Metalle und Metalloide, in denen das Metall bezw. Metalloid sich als einwerthig verhält. So ist z. B. der genannte Quotient 25 für JCl_3 , 51 für JCl , 25,1 für HgCl_2 , 33,1 für HgCl . (Gazz. chim. ital. 1895. 25, 1. Vol., 31.)

Ueber die doppelte Umsetzung bei gasförmigen Körpern.

Von Henryk Arctowski.

Im Gaszustand ging leicht die Reaction vor sich $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$. Der Vorgang tritt momentan ein und erfordert nicht mehr Zeit, als wenn er in wässriger Lösung stattfindet. Das entstehende Product ist krystallinisch. Es ist dieselbe schwarze Modification des Quecksilbersulfids, welche kürzlich von W. Spring¹⁾ untersucht wurde: Durch Reiben mit einem harten Gegenstande wird das Product leicht in die rothe Modification übergeführt. Auch zeigen die Krystalle denselben charakteristischen Habitus des natürlichen Metacinnabarits. Bei der Einwirkung von Fe_2Cl_6 auf H_2S wurde das Chloreisen sofort als Schwefeleisen übergeführt und niedergeschlagen. Bei der Einwirkung von H_2S auf die Dämpfe von SbCl_3 bilden sich Krystalle von Sb_2S_3 , deren Formen identisch sind mit denen des natürlichen Schwefelantimons. In diesem Falle geht die Einwirkung nicht momentan vor sich, und es bildet sich kein Niederschlag, sondern man sieht, wie die Krystallisation erfolgt. Zwischen Schwefelwasserstoff und den Dämpfen des Molybdänchlorids ist die Umsetzung eine völlige. Beim Zusammentreffen der Reaktionsmassen bildet sich sofort ein schwerer Rauch, der aus einem sehr feinen Pulver besteht. Verf. kommt zu dem (wohl nicht sehr überraschenden) Schluss: Wenn die Mischung der Dämpfe von zwei zusammengesetzten Körpern durch doppelte Umsetzung ein bei herrschender Temperatur und Druck festes Product geben kann, während die drei anderen Producte gasförmig bleiben, so wird sich dieses immer in fester Form ausserhalb dieser Atmosphäre abscheiden. (Ztschr. anorgan. Chem. 1895. 8, 213.)

Ueber die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen.

Von G. Carrara und G. Gennari.

Die Versuche von Carrara²⁾ haben schon erwiesen, dass äquimolekulare Lösungen verschiedener Nicotinsalze ein beinahe gleiches

specifisches Drehungsvermögen besitzen. Mit der Thatsache, dass die Salze der activen Basen wie die der activen Säuren in wässriger Lösung dasselbe Drehungsvermögen haben, steht die Theorie der elektrolytischen Dissociation ganz im Einklange. Dass aber das Drehungsvermögen der freien Säuren oder der freien Basen mit dem der betreffenden Salze, in der Mehrzahl der Fälle, nicht gleich ist, wird von den Verf. dem Umstande zugeschrieben, dass die bisher studirten Fälle nur schwache Säuren bezw. Basen, deren Salze daher nur wenig dissociirt sind, betreffen. Sie nehmen an, dass bei starken Säuren bezw. Basen sich das gleiche Verhalten zeigen wird. Die von den Verf. mit verdünnten Lösungen der Amylsulfosäure und deren Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzen angestellten Untersuchungen bestätigen diese Uebereinstimmung zwischen dem Drehungsvermögen der äquimolekularen Lösungen dieser optisch wirkenden Säure und deren Salze. (Gazz. chim. ital. 1894. 24, 2. Vol., 484.)

Zur Absorption des Natriumlichts durch Natriumdampf.

Von Friedrich C. G. Müller.

Behufs Herstellung einer haltbaren Absorptionskugel, ohne Gummverschluss, sondern mit ansitzender zugeschmolzener Glasröhre, blase man im Abstände von 5 cm drei 3 cm dicke Kugeln auf eine 6 mm weite Röhre. Darauf leite man längere Zeit trocknen Wasserstoff hindurch, bringe 3 erbsengrosse Stückchen frisch zugeschmolzenes und auf eine Eisenplatte ausgegossenes Natrium hinein, ziehe, während der Gasstrom weitergeht, das freie Rohrende aus und schmelze es schliesslich zu; das andere Ende werde dann ebenfalls, ohne vom Zuführungsschlauch getrennt zu sein, zugeschmolzen. Nachher vertheile man durch Hin- und Herneigen die Natriumstückchen in die Kugeln und schmelze sie durch schwaches Erwärmen an die Glaswand an. Bei dem Versuche wird selbstverständlich jedesmal nur eine Kugel erhitzt. Man kann übrigens in die breite Bunsenflamme, welche Natriumlicht durch die mit Natriumdampf erfüllte Kugel sendet, gleichzeitig auch Lithium oder Thallium bringen. Die vorher durch das Gelb verdeckte Farbe eines dieser Metalle tritt dann rein hervor, sobald die Absorptionskugel erwärmt wird. (Ztschr. physik. u. chem. Unterricht 1894. 8, 95.)

Demonstration der Verbindung von Zinn mit Chlor.

Von Friedrich C. G. Müller.

Während die Vereinigung, wenn man ein zusammengerolltes Stanniolblatt in einen mit Chlorgas gefüllten Stöpselcylinder einfallen lässt, ohne besonderen Effect vor sich geht, erfolgt sie unter glänzender Glüherscheinung, wenn man den Cylinder mit beiden Händen horizontal hält und ihn, sobald das Metall zergeht, parallel zu sich selbst schnell umschwingt. (Ztschr. physik. u. chem. Unterricht 1894. 8, 96.)

Vergleichende Untersuchungen der Methoden und Apparate zur fractionirten Destillation. Von F. Anderlini und R. Salvadori. (Gazz. chim. ital. 1895. 25, 1. Vol., 1.)

Ueber die Geschwindigkeit der Cumarinbildung. Von E. Hjelt. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3331.)

Einfluss der Temperatur auf die Umwandlung des amorphen Schwefelzinks. Von A. Villiers. (Compt. rend. 1895. 120, 149.)

Ueber den protomorphischen Zustand. Schwefelzink und Schwefelmangan. Von A. Villiers. (Bull. Soc. Chim. 1895. 3. Sér. 13—14, 171.)

Bericht des Comités für die Atomgewichte für das Jahr 1894. Von F. W. Clarke. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17, 201.)

2. Anorganische Chemie.

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen.

Von Alfred Werner.

Im Jahre 1893 hat Verf.³⁾ die Grundzüge einer Theorie der Constitution der anorganischen Verbindungen entworfen, deren Ausgangspunkt folgende Anschauung über die Constitution der Metallammonialsalze ist. In den Verbindungen von der Zusammensetzung $\overset{n}{M}(\text{NH}_3)_x\text{X}_n$ (wo $\overset{n}{M}$ ein n-werthiges Metall, X einen einwerthigen Säurerest bedeutet) sind die NH_3 -Gruppen direct mit dem Metall verbunden, während die der Werthigkeit des Metalles entsprechende Anzahl von X in indirecter Verbindung mit dem Metall stehen. Die charakteristische

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 1895. 7, 371

²⁾ Gazz. chim. ital. 1893. 23, 2. Vol. 587.

³⁾ Ztschr. anorg. Chem. 1893. 3, 267.

Eigenschaft dieser Verbindungen (z. B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) ist ihr ausgeprägter Charakter als Salze starker Basen. Aus diesen Verbindungen sollen nun die an Ammoniak ärmeren Salze, z. B. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, dadurch entstehen, dass nach dem Austritt eines NH_3 einer der Säurereste mit dem Metall in directe Bindung trete, wobei zugleich ein Functionswechsel von X eintritt. Während nämlich sich der betreffende negative Complex in der Verbindung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ als Ion verhielt, hat er nun alle Eigenschaften des Ions, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit des Salzes in wässriger Lösung zu bewirken, verloren, so dass auch der chemische Werth des Metallatoms um eine Valenz vermindert erscheint. Es können nun successive sämmtliche ursprünglichen NH_3 -Gruppen durch negative Gruppen ersetzt werden, die durch die directe Bindung ihren Charakter als Ion völlig verlieren, während die Basicität der Verbindung dementsprechend abnimmt. Bei Verbindungen eines 3-werthigen Metalls kommt man so bei $\text{M}(\text{NH}_3)_3$ zu einer neutralen

Verbindung, während durch weiteren Ersatz der NH_3 durch X die Verbindung sauren Charakter erhält. Ausgehend von der Zahl 6 der in den Metallammoniaksalzen auftretenden Ammoniakmoleculen findet man so einen Uebergang zu der Zahl 6 der in den Salzen Metallhalogensäuren und ähnlichen Verbindungen vorhandenen einwerthigen negativen Complexe, die wie die NH_3 -Gruppen als direct an das Metall gebunden anzusehen sind. Eine zweite Classe von Metallammoniaksalzen enthält schon ursprünglich nur 4 Ammoniakmoleculen in directer Bindung mit dem Metall, während die Valenz des Metalls entsprechende Anzahl einwerthiger Säurereste als Ionen indirect verbunden sind. Diese Verbindungen ergeben ganz analoge Derivate, wie die vorherigen. Eine dritte Classe von Metallammoniaksalzen sind diejenigen, in welchen das Verhältniss von Wasserstoff zu Stickstoff nicht mehr dasselbe ist, wie im Stickstoff, z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Diese dritte Classe ist aus dem Rahmen der Untersuchung ausgeschlossen. — In gleicher Weise, wie die Ammoniakmoleculen, können auch Wassermoleculen in directer Bindung mit dem Metallatom stehen, und man erhält so einerseits von den Ammoniaksalzen den Uebergang zu den Hydraten, andererseits analoge Beziehungen zwischen den Hydraten und bestimmten Doppelsalzen, indem auch in den Hydraten Wassermoleculen durch einwerthige Säurereste ersetzt werden, die dabei ihren Ionencharakter verlieren. Bezüglich der Structur nimmt Werner an, dass die mit dem Metall direct verbundenen Gruppen in den Gruppen in den Ecken eines Octaëders stehen, in dessen Mittelpunkt das Metallatom steht, während die indirect gebundenen Säurereste in einer der Hauptebenen des Systems in einer Gleichgewichtslage sich befinden. Dieselben sollen nicht gebunden sein an eine bestimmte Gruppe X^1 des Complexes (MX_6), sondern ihre Bindung soll gleichzeitig durch sämmtliche Gruppen des Radicals MX_4 bedingt werden. Die Anzahl der Atomgruppen, mit welcher sich ein Elementaratom durch directe Bindung zu einem zusammengesetzten Radical vereinigt (besonders 6 und 4), nennt Werner die Coordinationszahl des betreffenden Atoms, während als Valenzzahl die Maximalzahl der ohne Mitwirkung anderer Elementaratome sich direct mit dem Atom verbindenden einwerthigen Atome bezeichnet wird.

In der nun vorliegenden zweiten Mittheilung weist Verf. die Kritik zurück, durch welche Jörgensen seine Theorien angegriffen hat. Bezugnehmend auf seine im Verein mit Miolati ausgeführten Untersuchungen über die Aenderung der Leitfähigkeit der Metallammoniaksalze mit der Zeit, durch welche der Functionswechsel des Säurerestes in die Erscheinung tritt, betont Verf. die Zusammengehörigkeit der Frage nach der Constitution der Platinammoniakverbindungen mit der nach der Constitution der anderen Metallammoniakverbindungen (Co, Cr, Rh.) Auch bezüglich der Constitution des Dichromkobaltchlorids und der Substituierbarkeit von Ammoniak, durch Wasser in den Kobaltisalzen werden die Untersuchungen über die Leitfähigkeit benutzt, die gegenüber den chemischen Untersuchungsmitteln (besonders Fällung des Halogens durch Silbernitrat) allein zuverlässig sind. Als ein wesentlicher Stützpunkt der Theorie wird in dem Capitel „Ueber die Constitutionsformel des Triaminkobaltnitrits von Gibbs und über das damit isomere Erdmann'sche Triaminnitrit“ die Stereoisomerie dieser beiden, dem Typus der neutralen Verbindung $\text{M}(\text{NH}_3)_3$, entsprechenden Salze im Sinne der

Theorie entwickelt. Es entsteht aus beiden isomeren Chloriden $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_3$ durch Einwirkung von Ammoniak in gleicher und sehr guter Ausbeute Flavokobaltnitrit, was sich durch räumliche Formeln, welche der Verf. vorführt, leicht erklären lässt. Diese Umwandlung enthält für die geometrisch isomeren Reihen der Flavo- und Croceosalze bzw. der Violeo- und Praseosalze den Configurationsbeweis, den Verf. zum Schluss noch eingehend ausführt. In der dritten Mittheilung behandelt Verf. die Beziehungen zwischen Coordinations- und Valenzverbindungen, indem er von den Metall-

Weise auch die Constitution der Sauerstoffverbindungen entwickelt: OsO_4 , RuO_4 , HClO_4 , HMnO_4 , HSO_4 , HWO_4 , HMoO_4 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_4 , H_2MnO_4 , HClO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 , H_2RuO_4 , H_2OsO_4 , H_2UO_4 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3VO_4 . In der überwiegenden Anzahl von Fällen ist O_4 der Grenzwert des Sauerstoffgehaltes, der sich genau so verhält, wie der Grenzwert 4 in den Ammoniakverbindungen; besonders findet auch beim Ersatz von O Functionswechsel des Substituenten statt,

z. B. $\left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OPO} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{H}_3-\text{O} = \text{O} + \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OPH} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{H}_2$, d. h. in der phosphorigen

Säure verhalten sich nur noch 2 Wasserstoffatome als Hydroxylwasserstoffe. Aehnliche Verhältnisse bieten sich dar bei der Schwefelsäure:



Schwefelsäure. Schweflige Säure. Unterschweifige Säure.

Das Radical MO_4 ist also für die Sauerstoffverbindungen ebenso ein Grundtypus, wie es das Radical $\text{M}(\text{NH}_3)_4$ für die zweite Classe der Ammoniaksalze ist. Der Functionswechsel der in Valenzbindung stehenden Wasserstoffatome beim Uebergang in die Coordinationsbindung ist vielleicht etwas weniger scharf ausgesprochen, als bei den Metallammoniakverbindungen, indem bei den ersteren sogenannte Tautomerieerscheinungen auftreten. (Ztschr. anorg. Chem. 1895. 8, 154, 189.)

3. Organische Chemie.

Ueber einige stickstoffhaltige Derivate der Oxalsäure.

Von Franchimont und Rouffauer.

Verf. haben verschiedene noch nicht beschriebene Oxalsäurederivate, so das Tetramethyloxamid, die Dimethyloxaminsäure, das unsymmetrische Dimethyloxamid sowie das Trimethyloxamid in folgender Weise isolirt:

Zur Darstellung von Tetramethyloxamid $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ trägt man in eine abgekühlte Benzollösung von Phosgen langsam eine Lösung von Dimethylamin in Benzol ein, filtrirt nach einiger Zeit das abgeschiedene salzsaure Dimethylamin ab, destillirt die Lösung im Wasserbade, behandelt den Rückstand mit Eiswasser, trocknet die sich abscheidende Flüssigkeit mit Chlorcalcium u. unterwirft sie der fractionirten Destillation.

Das so gewonnene Dimethylaminameisensäurechlorid wird in ätherischer Lösung mit Natrium im Ueberschuss behandelt, die Flüssigkeit so lange gekocht, bis sie chlorfrei ist, und schliesslich der abgeschiedene Theil aus Aether umkrystallisirt. Tetramethyloxamid ist gut krystallisirt, in Chloroform und Benzol leicht löslich, weniger in Aether. Die freie

Dimethyloxaminsäure $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ erhält man aus ihrem Aethylester COOH

mittels Barytwasser, wobei das Baryumsalz entsteht, welches mit Schwefelsäure zerlegt wird, und wobei man die Lösung mit Aether ausschüttelt. Dimethyloxaminsäure krystallisirt gut aus Chloroform und Benzol in Form langer Nadeln. In Wasser, Aethyl- und Methylalkohol ist der Körper leicht löslich. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; bei circa 147° destillirt eine farblose Flüssigkeit, Dimethylformamid $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{array} = \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{CO}_2$. Um das unsymmetrische Di-

methyloxamid $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu isoliren, lässt man wässriges Ammoniak $\text{CO}-\text{NH}_2$

auf Dimethyloxaminsäureäthylester einwirken, filtrirt nach einigen Tagen ab und lässt die Lösung im Vacuum verdunsten. Aus kochendem Benzol erhält man den Körper als dünne Plättchen, die bei 104°C . schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, wenig in Aether. Salpetersäure wirkt sofort auf die Verbindung ein, indem Stickoxydul, Kohlen-

oxyd, Kohlensäure und Dimethylamin entstehen: $\text{CON}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNO}_3 = \text{CONH}_2$

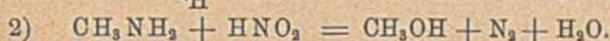
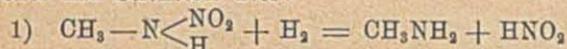
$= \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}(\text{CH}_3)_2$. Die grösste Schwierigkeit bereite die Isolirung von Trimethyloxamid $\text{CON}(\text{CH}_3)_3$, welches aus $\text{CONH}(\text{CH}_3)_2$

dem Dimethyloxaminsäureester erhalten wurde. Die theoretische Menge trocknen Methylamins löste man in dem Ester, filtrirte nach einiger Zeit die abgeschiedenen Krystalle von Dimethyloxamid ab, dampfte die Lösung im Vacuum unter Zuhilfenahme eines Luftstromes ab und behandelte schliesslich mit Chloroform, welches das Dimethylamin aufnahm. Unterwirft man die vom Amin befreite Lösung der fractionirten Destillation, so erhält man Trimethyloxamid beim Abkühlen in hygroscopischen Krystallen. Den Grund, dass der Verbindung stets Dimethyloxamid beigemischt ist, erklären Verf. von dem äusserst stark basischen Charakter des Methylamins, welches im Dimethyloxaminsäureester das Dimethylamin substituirt. (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1894. 13, 331.) st

Ueber das Methylnitramin.

Von Franchimont.

Das schon früher vom Verf. dargestellte Methylnitramin ist ein in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, sowie Chloroform und Benzol leicht löslicher Körper, welcher stärkeren sauren Charakter besitzt wie Kohlensäure. Die Ammoniak-, Silber-, Baryum-, Cadmium-, Quecksilber- und Kupfersalze sind gut krystallisirt; dagegen konnten die Lithium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Kochen mit Wasser werden das Zink- und Kupfersalz zersetzt, nicht dagegen die Silber- und Quecksilberverbindung. Durch Einwirkung von Aethylbromid auf das Kaliumsalz des Methylnitramins erhält man das Aethyl-Methylnitramin $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ als eine bei 195° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser nur sehr wenig löslich ist. In entsprechender Weise lassen sich das Propyl- und Isopropylnitramin gewinnen. Reductionsmittel, so Zinkstaub und Essigsäure, führen Methylnitramin zum grössten Theile in Methylamin und salpetrige Säure, bezw. in Methylalkohol und Stickstoff über:

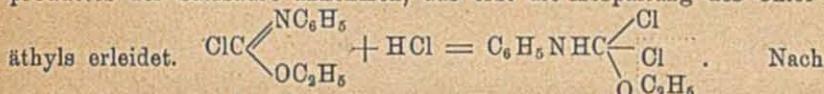


Wahrscheinlich entstehen bei der Reduction geringe Mengen Methylhydrazin oder Hydroxylamin, welche indessen nicht isolirt werden konnten. Dieselben Reductionsproducte werden bei der Anwendung von Zinkstaub erhalten, und auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylnitramin werden zum grossen Theil Methylamin und Natriumnitrit gebildet; letzteres wird theils zu Hydroxylamin reducirt, welches dann mit Natrium freien Stickstoff liefert. (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1894. 13, 308.)

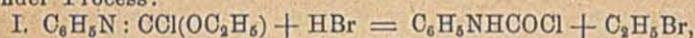
Ueber Imidoäther der Kohlensäure.

Von F. Lengfeld und J. Stieglitz.

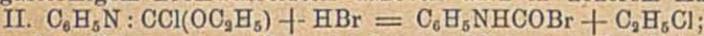
Wie Verf. früher fanden, wird bei der Einwirkung von trockener Salzsäure auf Aethylanilidochlorformat Aethylchlorid und Chlorformanilid erhalten, wobei Verf. die intermediäre Bildung eines Additionsproductes der Salzsäure annehmen, das erst die Abspaltung des Chloräthyls erleidet.



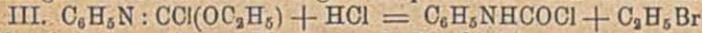
dieser Auffassung hätten die Chloride der Imidoäther, welche die gleiche Zersetzung erleiden, nicht die Constitution $\text{RC}(\text{OR})(\text{NRHCl})$, sondern $\text{RCCl}(\text{NHR})(\text{OR})$. Zur Prüfung ihrer Ansicht über die Bildung des Additionsproductes haben nun Verf. Bromwasserstoff auf Aethylanilidochlorformat und Chlorwasserstoff auf Aethylanilidobromformat einwirken lassen, wobei zunächst identische Additionsproducte sich bilden mussten. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Aethylanilidochlorformat hängt von den Versuchsbedingungen ab; in ätherischer Lösung vollzieht sich folgender Process:



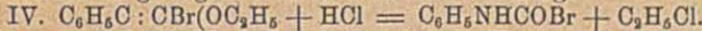
mit gasförmigem Bromwasserstoff daneben auch in höherem Maasse:



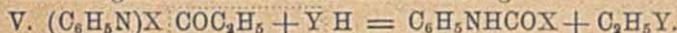
gasförmiger Chlorwasserstoff reagirt hauptsächlich nach der Gleichung:



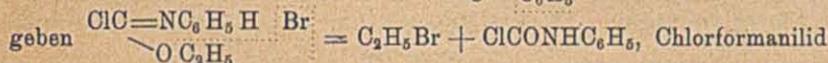
und daneben in geringem Maasse nach der Gleichung:



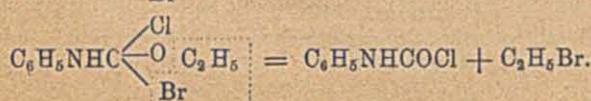
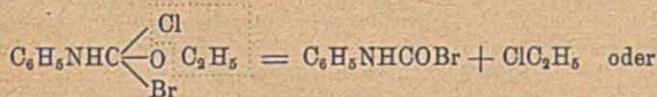
Aus II und III folgt, dass keine einfache Verdrängung des Alkyls durch das Halogen stattfindet nach der Gleichung:



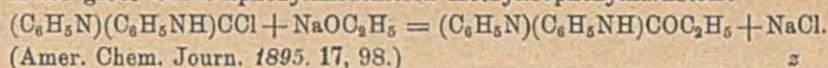
Ein Additionsproduct von der Constitution $\text{H} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{Y} \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5 : \text{C} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wies gewöhnlich den Halogenverbindungen der Imidoäther zugeschrieben wird, würde bei der Abspaltung von Halogenalkyl als Constitution des Chlorformanilids $\text{H} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5 : \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ergeben, während die weiteren Reactionen sich besser aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}(\text{Cl})$ ergeben; denn der weitere Verlust von Halogenalkyl $\text{RC} = \text{NRH} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ müsste die Reaction



und Aethylbromid, während thatsächlich mit gasförmiger Salzsäure hauptsächlich Bromformanilid und Aethylchlorid gebildet wird. Die Bildung eines Additionsproductes erklärt die angeführten Umsetzungen leicht.



Mit Phenylanilidochlorformat wurde nun thatsächlich bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff das analoge Additionsproduct erhalten. Bei der Behandlung von Carbodiphenylimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} : \text{NC}_6\text{H}_5$ mit Chlorwasserstoff erhielt Weith einen krystallinischen Niederschlag, dessen Chorbestimmung auf die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{CHCl}$ stimmte. Bei weiterer Einwirkung des Chlorwasserstoffstromes löste sich der Niederschlag wieder, und beim Stehen schieden sich grössere deutliche Krystalle ab, die indess nicht analysirt wurden. Verf. fanden durch die Analyse, dass dieses Product ein Dichlorid, vermuthlich $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CCl}_2$ sei. Der erst gebildete Niederschlag enthält mehr Chlor, als dem Monochlorid entspricht (Carbodiphenylimidsequichlorid?) und ist vielleicht ein Gemisch von Mono- und Dichlorid. Es müssen besondere Vorsichtsmassregeln getroffen werden, um bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Diimid nur das Monochlorid zu erhalten. 5 g frisch bereitetes Diimid werden in 40—50 ccm Ligroin (Siedep. 40—60°) gelöst, mit Eiswasser gekühlt und mit Chlorwasserstoff behandelt. Bevor der Niederschlag vollständig gefällt ist, wird schnell abfiltrirt und mit Ligroin gewaschen. Das erhaltene Chloroformdiphenylimidin (Carbodiphenylimidchlorid) schmilzt vollständig bei 92—95° unter geringer Gasentwicklung und ist ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, aus denen es durch Ligroin wieder gefällt wird. Mit Natriumäthylat in der Kälte giebt Carbodiphenylimidchlorid Aethylisophenylharnstoff:

Ueber β -Lävulin.

Von E. Schulze und S. Frankfurt.

Die Verf. haben das früher⁴⁾ von ihnen aus Roggenpflanzen neben Rohrzucker gewonnene „krystallisirte Lävulin“ in grösserer Menge dargestellt und können nun vorläufig folgende Eigenschaften über diese Verbindung angeben: Das als β -Lävulin bezeichnete Kohlehydrat ist sehr leicht in Wasser löslich; durch Alkohol wird es aus conc. Lösung ausgefällt, wobei es Krystallform anzunehmen vermag. Die Krystalle besitzen die Form kleiner Prismen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es ein schneeweisses Pulver, welches an feuchter Luft rasch Wasser anzieht. Für eine 10-proc. wässrige Lösung wurde gefunden: $[\alpha]_D = -28,6$ bis $-28,9^\circ$. Durch Säure wird das β -Lävulin sehr leicht invertirt; es entsteht dabei Lävulose, eine andere Glucose liess sich unter den Inversionsproducten nicht nachweisen. Die Analysenergebnisse führen zu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$; eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Formeln liess sich noch nicht treffen. Die Verf. wollen dieses Kohlehydrat in Zukunft Secalose nennen. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3525.)

Ueber die Kohlehydrate der Hefe.

Von E. Salkowski.

Zur Darstellung des Hefegummis aus Presshefe kocht man nach einer früheren Mittheilung des Verf. letztere mit 3-proc. Kalilauge. Der Rückstand, welcher dann verbleibt, besteht der Hauptsache nach aus Hefecellulose. Man wäscht diesen Rückstand mit heissem Wasser aus, extrahirt nochmals mit Kalilauge, um alles Hefegummi zu entfernen, behandelt dann den Rückstand mit Wasser, salzsäurehaltigem Wasser, wiederum mit Wasser, Alkohol und Aether. Um alles Fett zu entfernen, ist ein mehrere Tage lang andauerndes Extrahiren mit Aether (im Soxhlet) erforderlich. Die Hefecellulose färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunroth. Die Cellulose besteht aus 2 Substanzen, von denen sich die eine mit Jod färbt, die andere nicht. Durch längere Zeit andauerndes Kochen mit Wasser (Erhitzen im Autoclaven bei 2—2½ at) wird der sich mit Jod färbende Bestandtheil gelöst. Nach Analogie des Dextrins könnten die Producte als Erythrocellulose und Achroocellulose bezeichnet werden. Der sich mit Jod färbende Antheil konnte bisher nur in löslicher Form erhalten werden. Diese Celluloseform ist dem Glycogen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von diesem durch die spezifische Drehung und die viel schwächere Opalescenz der Lösung. Durch verdünnte Säuren wird die Cellulose quantitativ in β -Glucose übergeführt. Die Achroocellulose bleibt beim Erhitzen in oben angegebener Weise als zusammenhängende, kautschukartige Masse zurück. Sie ist keine einheitliche Substanz; beim Behandeln mit Säuren liefert sie zwar vorwiegend Glucose, aber auch nicht unerhebliche Mengen von Mannose. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3325.)

Ueber die Essigester der Zucker.⁵⁾

Von C. Tanret.

Die Esterification der Zucker mit Essigsäure wird sehr beschleunigt und in wenigen Minuten vollendet, wenn dem Säureanhydrid geschmolzenes Natriumacetat oder Chlorzink zugefügt wird. Verf. prüft die Frage, ob die beiden Mittel in allen Fällen die gleichen Producte ergeben, und in welchen Fällen das eine oder das andere vorzuziehen ist. Die

⁴⁾ Chem.-Ztg. Report. 1894. 18, 39.

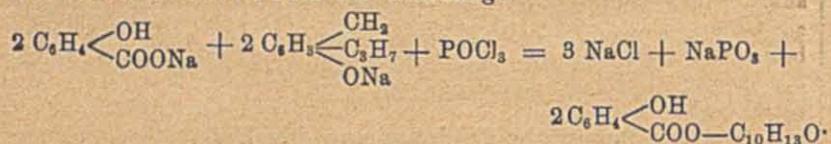
⁵⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1895. 19, 352.

beständigen Zucker, wie die Inosite, können ohne Unterschied mit beiden Mitteln esterificirt werden. Die Saccharosen und Polysaccharosen werden durch Natriumacetat in Ester übergeführt, aus denen beim Verseifen durch Baryt die ursprünglichen Zucker wiedergewonnen werden. Chlorzink dagegen giebt Ester der Glucosen. Mit Glucosen wird die Reaction verwickelter. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glucose bei Gegenwart von Natriumacetat oder Chlorzink erhielt Verfasser drei Pentaacetyl-derivate, die er Pentacetine nennt und als α , β , γ unterscheidet. Pentacetin α wird fast ausschliesslich gewonnen bei Gegenwart geringer Mengen der zugesetzten Salze (0,5 g Natriumacetat oder 0,01 g Chlorzink) und Erhitzen auf 134°, bis sich nach einigen Minuten die Glucose gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird das Product in Wasser gegossen, wobei sich der Körper ausscheidet, der durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Der Ester schmilzt bei 130°, dreht rechts: $[\alpha]_D = +4^\circ$ (in Chloroform oder Benzollösung. Unter Zugabe von mehr Salz, insbesondere bei Anwendung von Chlorzink, wird vorwiegend die β -Modification gewonnen. Dieselbe schmilzt bei 82° und zeigt auch Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = +59$. Beim Kochen während einiger Minuten der Ester α und β mit 2 Th. Essigsäureanhydrid unter Zugabe von $\frac{1}{30}$ Chlorzink werden die Ester in ein neues Isomeres umgewandelt. γ -Pentacetin schmilzt bei 111° u. dreht noch stärker rechts: $[\alpha]_D = 101,75^\circ$. Nach einer Anmerkung ist die von Erwig und Koenig vor einigen Jahren mit einer Spur Chlorzink erhaltene, bei 111° schmelzende Pentaacetyldextrose wohl eine Mischung von α - und β -Pentacetin. (Journ. Pharm. Chim. 1895. 6. Sér. 1, 228.)

Salithymol.

Von W. Kollo.

Das von K. dargestellte Salithymol oder Salicylsäure-Thymolester $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO}-C_{10}H_{13}O \end{matrix}$ ist bestimmt, mit Rücksicht auf seinen Gehalt an zwei so wirksamen Antiseptics, wie Salicylsäure und Thymol, in der Therapie Verwendung zu finden. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach süsslichem Geschmacke, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Zur Darstellung werden Salicylsäure und Thymol in molecularen Mengen in Alkohol gelöst, mit Natriumhydroxyd in die Natriumverbindungen übergeführt, zur Trockne verdampft und mit Phosphoroxchlorid längere Zeit auf 120—130° erhitzt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser werden die Nebenproducte entfernt; das zurückbleibende Salithymol wird aus Alkohol umkrystallisirt. (Pharm. Post 1895. 28, 77.)

Forschungen über das Phenylnitromethan.

Von Hollemann.

Bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Benzylchlorid entsteht neben grossen Mengen Benzylnitrit auch Phenylnitromethan, welches Verf. in folgender Weise isoliren konnte: Zahlreiche Versuchskolben wurden mit je 17 g trockenem Silbernitrit und 12 g Benzylchlorid beschickt, wobei schon nach einigen Minuten eine Temperaturerhöhung eintritt. Man kühlt mit kaltem Wasser unter gleichzeitigem Umschütteln des Kolbeninhalts. Nachdem das Reactionsproduct einen Tag sich selbst überlassen war, wurde dasselbe mit Aether behandelt, welcher eine gelbe chlorfreie Flüssigkeit aufnimmt; die ätherische Lösung destillirt man nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade, behandelt je 100 g des erhaltenen Rückstandes mit 100 ccm einer aus 4 g Natrium und 100 ccm Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung, wobei ein voluminöser Niederschlag abgeschieden wird, den man gut abpresst und nach dem Verdunsten des anhängenden Methylalkohols in Benzol vertheilt und wieder abpresst. Nachdem diese Operation 2 bis 3 Mal wiederholt und das Benzol verdunstet ist, reinigt man die Natriumverbindung durch öfteres Auswaschen mit kleinen Mengen absoluten Alkohols und Benzols und erhält so ein wenig gefärbtes Pulver, welches nach der Analyse das Natriumsalz des Phenylnitromethans $C_6H_5CHNaNO_2$ ist. Zur Abscheidung des Phenylnitromethans kann man direct das Pressproduct verwenden, welches in Wasser gelöst und sodann mit Aether ausgeschüttelt wird. Hierbei geht ein ölarziger Körper in den Aether über, der auf Benzylnitrit verarbeitet werden kann. Der klaren wässrigen Lösung setzt man eine dem vorhandenen Natrium äquivalente Menge Essigsäure zu, wodurch ein Oel abgeschieden wird, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen vom Aether befreit wird. Das hinterbleibende Oel wird durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, sorgfältig getrocknet, auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde mit Kohlensäure behandelt und durch Destillation im Vacuum Benzaldehyd frei gewonnen. Phenylnitromethan bildet ein schwach

gelbes Oel von nitrobenzolähnlichem, jedoch scharfen Geruch, das sich an der Luft bräunt. Die nicht destillirte Verbindung behält indess ihre Farbe. Dass der vorliegende Körper Phenylnitromethan ist, wurde nicht nur durch die Analyse, sondern durch die Ueberführung der Verbindung in Benzylamin durch die Nitrosäurereaction, sowie durch die Bildung von Benzolazophenylnitromethan bei Behandlung mit Diazobenzolchlorid bewiesen. Gabriel's Beobachtungen entgegen, welcher den Siedepunkt des auf andere Weise dargestellten Phenylnitromethans bei 225° bis 227° unter gewöhnlichem Druck gefunden hat, destillirt der Körper nach Verf.'s Untersuchungen beim Erhitzen zwischen 160—180° rasch unter Zersetzung. Zur Isolirung des Benzylnitrits aus dem Reactionsgemisch kann man die Flüssigkeit verwenden, welche man beim Abpressen des Natriumphenylnitromethans erhält; dieselbe wird neutralisirt, durch Destillation von dem Methylalkohol befreit und der Rückstand bei 50 mm Druck destillirt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die man durch Behandeln mit Natriumbisulfit von dem Benzaldehyd reinigt, und aus welcher man durch wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum das Benzylnitrit erhalten kann. Dasselbe unterscheidet sich von dem Phenylnitromethan durch das Verhalten seines Dampfes, welcher die Augen heftig reizt. (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 1894. 13, 403.)

Ueber einen neuen Alkohol des Lanolins.

Von G. Marchetti.

Ausser dem schon von Hartmann, Buisine und Anderen im Wollschweiss gefundenen Cholesterin, Isocholesterin und Cerylalkohol hat der Verf. beim directen Behandeln des Lanolins aus demselben einen Alkohol erhalten von der Formel $C_{12}H_{24}O$, den er mit dem Namen Lanolinalkohol bezeichnet. Die beste Methode für die Darstellung desselben ist folgende: 80 g Natrium werden in 1 l absolutem Alkohol gelöst; in die im Wasserbade erwärmte Lösung giesst man 800 g geschmolzenes Lanolin. Das Lanolin löst sich, während die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt, und nach längerem Erwärmen und wiederholtem Schütteln verwandelt es sich in eine gallertartige Masse. Diese wird noch 5—6 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt die Masse mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die von den Seifen befreiten Säuren und die Alkohole werden vom Aether gelöst, während der Lanolinalkohol ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung wird er aus 93-proc. Alkohol und dann aus Chloroform umkrystallisirt. Aus 5 kg Lanolin hat Verf. nur 50 g dieses Alkohols erhalten. Er bildet ein weisses, geruchloses, bei 102—104° schmelzendes Pulver, löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzin, Chloroform; ist auch löslich in warmer Essigsäure und Essigsäureanhydrid, aus denen er sich in der Kälte unzersetzt wieder abscheidet. In Aether und in Kalilauge ist er unlöslich. Er giebt keine der Reactionen des Cholesterins und Isocholesterins. Mit Natriumäthylat liefert er eine in Wasser unlösliche Natriumverbindung, aus der beim Ansäuern der Alkohol unverändert wiedergewonnen wird. Da der Alkohol kein Jod addirt, so ist es mehr wahrscheinlich, dass er einen geschlossenen Kohlenstoffring enthält. Da er den Siedepunkt des Chloroforms wenig steigert und in der Kälte fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, so konnte das Moleculargewicht weder nach Beckmann's, noch nach Raoult's Methode bestimmt werden. Mit Bromwasserstoff, wie auch mit Phosphorpentachlorid tritt Verharzung ein. Bei 2-stündigem Erwärmen auf 200° in geschlossenem Robre mit Benzoësäureanhydrid konnte der Benzoylster $C_{12}H_{23} \cdot O \cdot C_7H_5O$ als eine weisse, bei 65—66° schmelzende Masse erhalten werden. Durch Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung hat Verf. eine Säure erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{22}O_3$ entspricht, und die er mit dem Namen Lanolinsäure bezeichnet. Dieselbe bildet ein weisses, krystallinisches, bei 75—77° schmelzendes, in Alkohol, Chloroform, Benzol, Alkalicarbonaten, Ammoniak lösliches, in Wasser, Petroleumäther unlösliches Pulver-Baryumsalz $(C_{12}H_{21}O_3)_2Ba, H_2O$. Dass der Lanolinalkohol bei der Oxydation zwei Atome Sauerstoff fixirt, spricht für die Analogie desselben mit dem Cholesterin. (Gazz. chim. ital. 1895. 25, 1. Vol., 22.)

Ueber die Einwirkung von

Säurechloriden auf den Methyläther des *p*-Isobutylphenols.

Von F. B. Dains.

Phenoläther reagiren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Säurechloriden unter Bildung substituirteter Ketone. In Lösung von Schwefelkohlenstoff oder besser von Ligroin (Siedep. 70—80°) wurde aus Acetylchlorid und dem Methyläther des *p*-Isobutylphenols *o*-Methoxy-*m*-isobutylacetophenon erhalten als ein unter 749 mm Druck bei 262—265° siedendes Oel, welches bei —18° noch nicht erstarrt.

Das Ketoxim schmilzt bei 113—114°. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *p*-Isobutylphenoläther wurde *o*-Methoxy-*p*-isobutylbenzophenon erhalten, welches bei 315° destillirte. (Amer. Chem. Journ. 1895. 17, 113.)

Ueber einige Bromderivate des *p*-Isobutylphenols.

Von F. B. Dains und J. R. Rothrock.

Durch Zufügen von 1 Mol. Brom zu dem trocknen, in Schwefelkohlenstoff suspendirten Natriumsalz des *p*-Isobutylphenols oder zu freiem *p*-Isobutylphenol in Wasser oder Schwefelkohlenstoff wird Monobrom-*p*-isobutylphenol erhalten, welches bei 50° schmilzt. Der Benzoyläther dieser Verbindung wird erhalten durch Lösen derselben in caustischem Natrium und Zufügen von Benzoylchlorid. Der aus Methylalkohol und kochendem Petroleum umkrystallisirte Aether schmilzt bei 78,5°. Beim Behandeln von *p*-Isobutylphenol mit 2 oder mehr Moleculen Brom in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure wird Dibrom-*p*-isobutylphenol erhalten, das am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt wird und bei 78° schmilzt. Zur Constitutionsbestimmung wurde versucht, die Isobutylgruppe mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder durch Chromsäure in saurer Lösung in die Carboxylgruppe umzuwandeln, indess wurde hierbei das ganze Molecul gespalten ohne Bildung von Benzoësäure. (Amer. Chem. Journ. 1895. 17, 113.)

Oxalsaures Benzylamin und seine Zersetzungsproducte.

Von Hollemann.

Das oxalsäure Benzylamin, welches sich durch Mischen der wässrigen Lösungen von Oxalsäure und Benzylamin und Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten lässt, hat insofern Interesse, als es zur Isolirung des Benzylamins bei Gegenwart von Ammoniak, sowie zur Reindarstellung des käuflichen Benzylamins, vorthelhaft Verwendung finden kann. Beim Erhitzen zersetzt sich Benzylaminoxalat, und es wurden hierbei drei Körper isolirt:

1. Dibenzylloxamid $\begin{matrix} \text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches prachtvoll krystallisirt

und mit Alkali glatt in Oxalsäure und Benzylamin zerlegt wird.

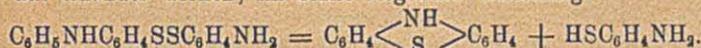
2. Benzylloxaminsaures Benzylamin $\begin{matrix} \text{CONH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOHNH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ und

3. als Hauptproduct Formylbenzylamin $\text{HCONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ein in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, dessen Schmelzpt. bei 49° liegt. Beim Kochen mit Alkali spaltet sich Formylbenzylamin in Ameisensäure und Benzylamin. Auch beim Erhitzen von Oxalsäure mit Aethylamin wurde neben Diäthylloxamid das Formyläthylamin erhalten. Es scheint Verf. wahrscheinlich, dass aromatische Amine und Amine der Fettreihe beim Erhitzen mit Oxalsäure analoge Derivate liefern. (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1894. 13, 411.)

Neue Bildungsweisen von Thiodiphenylamin.

Von K. A. Hofmann.

Zur Darstellung dieser Base werden 150 g Anilin mit 100 g Anilinchlorhydrat und 45 g Schwefel am Rückflusskühler 5–6 Stunden auf 195° erhitzt, bis die Schmelze eine gelbgrüne Färbung zeigt. Der Rückstand wird nach dem auf Zusatz von Natronlauge erfolgten Abreiben des unveränderten Anilins mit 3–4-proc. Salzsäure heiss extrahirt, das ungelöst zurückbleibende Harz wird nach dem Digeriren mit Natronlauge mit 1,5 l Aether und 200 ccm Alkohol gelöst und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch Chlorwasserstoffgas das Thiodiphenylamin von einer mitgelösten Base getrennt. Zur Reinigung wird nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom sublimirt. Die so erhaltenen farblosen, irisirenden Blättchen geben, aus alkoholischer Lösung unter möglichstem Luftabschluss krystallisirt, farblose, glasglänzende, papierdünne, grosse Rhomben vom Schmelzpt. 180°. Die schwefelsäure Lösung der Base zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, nämlich ein breites Band mit dem Maximum $\lambda = 520$, ein schmales mit $\lambda = 478$ und ein sehr breites mit $\lambda = 461$. Aus 220 g Anilin wurden auf diese Weise 50 g Thiodiphenylamin erhalten. Auch die durch Fällung der Aetherlösung mit Chlorwasserstoff erhaltenen Harze gehen bei weiterem Erhitzen mit Anilin in Thiodiphenylamin über. Die Harze bestehen zum grössten Theile aus Monophenyldiamidophenyldisulfid, welches beim starken Erhitzen in Anilin, Thiodiphenylamin und Schwefelwasserstoff zerfällt. Es ist anzunehmen, dass die Bildung des Thiodiphenylamins der Hauptsache nach aus dem Monophenyldiamidophenyldisulfid entsteht, wenn Anilin, Schwefel und Salzsäure auf einander wirken, im Sinne folgender Gleichung:



Die Blaufärbung, welche bei der Thiodiphenylaminbildung auftritt, rührt von einem schwach basischen Farbstoffe her, der durch Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat entsteht. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3320.)

Diazobenzolanilinchlorid.

Von J. H. Kastle und B. C. Keiser.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Anilinchlorhydrat wurde nicht, wie beabsichtigt, Diazobenzolchlorid erhalten, sondern ein Doppelsalz desselben mit Anilinchlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ClICH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$. Nitrosyl-

chlorid wurde bei guter Kühlung durch eine Kältemischung in eine Paste von Anilinchlorhydrat und Wasser geleitet, wobei dieselbe in Lösung ging. Dieselbe erlitt so schnell Zersetzung, dass es praktisch war, weniger, als die theoretische Menge Nitrosylchlorid, einzuleiten und das Product möglichst schnell weiter zu verarbeiten. Es wurde in kaltem Alkohol gelöst und portionenweise mit Aether versetzt und, umgeben von der Kältemischung, geschüttelt. So wurde bald ein Niederschlag erhalten, der abfiltrirt und mit kleinen Mengen Aether gewaschen wurde. Die so erhaltene Substanz zeigte die Eigenschaften der Diazoverbindungen. Sie löst sich in Wasser und in Alkohol mit grüner Farbe, die beim Stehen an der Luft oder beim Kochen in Roth übergeht. Sie explodirt beim Erhitzen auf 105° unter Entwicklung von Stickstoff und Salzsäure. Sie giebt Phenol und Anilinchlorid bei der Zersetzung mit Wasser, Phenylhydrazin und Anilinchlorhydrat bei der Reduction mit Zinnchlorür, Diazoamidobenzol bei der Behandlung mit caustischem Kali. Die Verbindung hat das Ansehen und Verhalten von Diazoverbindungen, ist aber nicht so explosiv, wie Salze des Diazobenzols. Beim Kochen mit Wasser giebt sie nur $\frac{2}{3}$ ihres Stickstoffs ab. Sie bildet mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz mit 32,15 Proc. Platin. Die Verbindung kann auch erhalten werden aus Diazobenzolchlorid und Anilinchlorhydrat. Einige Versuche, analoge Derivate mit den Toluinen zu erhalten, waren bis jetzt erfolglos. (Amer. Chem. Journ. 1895. 7, 91.)

Ueber eine Farbenreaction des Carbazols.

Von G. Carrara.

Beim Erwärmen einer Mischung aus 1 Mol. Salicylaldehyd und 2 Mol. Carbazol mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäuremonohydrat bildet sich nach einigen Minuten eine intensiv blauviolett gefärbte Masse. Ist aber die Säure nicht concentrirt, so muss die Erwärmung ca. 20 Minuten lang auf dem Oelbade bei 110° fortgesetzt werden. In diesem Falle erscheinen der Reihe nach (von Roth zu Blau) alle Farben des Spectrums. Der so gebildete gefärbte Körper stimmt in einigen Eigenschaften mit dem von Suida⁶⁾ beim Schmelzen des Carbazols mit Oxalsäure dargestellten Carbazolblau überein, ist aber von demselben verschieden. (Gazz. chim. ital. 1894. 24, 2. Vol., 585.)

Ueber Coniumalkaloide.

Von R. Wolfenstein.

Verf., welcher vor einiger Zeit *n*-Methylconiin im natürlichen Coniin aufgefunden, hat nunmehr auch das Vorkommen von Conicein in einem aus Conium maculatum dargestellten Coniin beobachtet. Die Trennung der beiden Basen liess sich erfolgreich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze in Aceton vornehmen, in welchem das salzsaure Coniin sehr schwer löslich ist. Dies Conicein erwies sich als identisch mit dem von A. W. Hofmann⁷⁾ durch Einwirkung von Kali auf Bromconiin erhaltenen „ γ -Conicein“. (Ber. d. pharm. Ges. 1895. 5, 85.)

Vorkommen des Coniins in Sambucus nigra.

Von G. De Sanctis.

Die Anwesenheit eines Alkaloids in den Stengeln und Blättern dieser Pflanze ist durch mikroskopische Untersuchung nachweisbar. Werden die Schnitte mit Jod-Jodkaliumlösung benetzt, so bildet sich in den die Fibrovasalbündel begleitenden Zellen ein kastanienbrauner Niederschlag, der sich von dem aus Gerbsäure entstehenden Niederschlag dadurch unterscheidet, dass er in Salzsäure unlöslich ist. Das Alkaloid wurde isolirt durch Extraction der Stengel und Blätter mit verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der sauren Flüssigkeit mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat, Entbleiung des Filtrates durch Schwefelsäure und Ausfällen des Alkaloids mit Wismuthjodid-Jodkaliumlösung. Der gewaschene Niederschlag wird im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Umsetzung des im Filtrat befindlichen Jodhydrats mittelst feuchten Silberoxyds gewinnt man die freie Base. Die physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften derselben, sowie die Zusammensetzung der Platinverbindung $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ stimmen mit denen des Coniins vollständig überein. Ob sie identisch oder nur isomer mit demselben ist, wurde noch nicht entschieden. Aus 50 kg der Pflanze wurden 2,6 g freie Base gewonnen. (Gazz. chim. ital. 1895. 25, 1. Vol., 49.)

Ueber die Laccase und das Oxydationsvermögen dieser Diastase.

Von G. Bertrand.

Der Verf. hat in Fortsetzung seiner früheren⁸⁾ Untersuchungen die Wirkung der Laccase, welche sich im Milchsaft des tonkinesischen Lackbaumes findet und unter Einfluss der Luft diesen Saft in eine schwarze Masse verwandelt, auf mehratomige Phenole, welche dem Laccol, dem in dem Milchsaft vorhandenen, phenolartigen Körper nahe stehen, einer Prüfung unterzogen. Er stellte fest, dass Hydrochinon durch Laccase unter Zutritt von Sauerstoff in Chinon übergeführt wird

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1885. 18, 709.

⁷⁾ D. chem. Ges. Ber. 1889. 22, 1403.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18, 1124.

und dass unter diesen Bedingungen aus Pyrogallol ein Körper entsteht, welcher mit Ammoniak eine blaue Flüssigkeit liefert, die mit dem von Aimé Girard zuerst dargestellten Purpurogallin identisch ist. Gleichzeitig wurde bei der Einwirkung von Laccase auf Pyrogallol eine Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Der Verf. glaubt, dass sich die Laccase in sehr vielen Pflanzen vorfindet, und dass diese auf gewisse Pflanzenbestandtheile in ähnlicher Weise einwirkt wie auf Pyrogallol. Der Verf. hat Versuche mit Gallussäure und Tannin in dieser Richtung angestellt, und er glaubt, die Existenz einer oxydirenden Diastase vollständig bewiesen zu haben. (Compt. rend. 1895. 120, 266.) γ

Ueber eine neue Darstellungsweise der Naphtolsulfosäure $C_{10}H_6.OH.SO_3H(1,4)$. Von Fréd. Reverdin. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgeteilt worden. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3458.)

Zur Kenntniss des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure. Von E. Schunck und L. Marchlewski. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3462.)

Zur Constitution der Ricinusölsäure und ihrer Derivate. Von P. Walden. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3471.)

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Von Adolf Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3485.)

Ueber die Darstellung des Bromcamphorsäureanhydrids und der Lauronsäure. Von Ossian Aschan. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3504.)

Zur Kenntniss der halogenisirten Amine. Von S. Gabriel und Theodor Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3509.)

Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfosäuren. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3527.)

Ueber Weinsäureester. Von Ph. A. Guye u. J. Fayollat. (Compt. rend. 1895. 120, 157.)

Ueber Gelseminin. Von L. Spiegel. (Ber. d. pharm. Ges. 1895. 5, 81.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die Wasserbestimmung in einigen speciellen Fällen.

Von M. H. Cormimboeuf.

Die Ermittlung des Wassergehaltes in Antimoniten kann nicht direct durch Erhitzen ausgeführt werden, da sich bei der genügend hohen Temperatur Antimonoxyd z. Th. verflüchtigt; sicher gelingt die Bestimmung, welche auch auf andere Körper Anwendung finden dürfte, in folgender Weise: Man bringt die Substanz in ein auf der einen Seite zugeschmolzenes Glasrohr von ca. 20—25 cm Länge und 10 bis 15 mm Durchmesser, schmilzt dann das zweite Ende zu, erhitzt den die Substanz enthaltenden Theil in einer mit Magnesia ausgefüllten Rinne zur schwachen Rothgluth, während das andere Ende des Rohres durch angefeuchtete Papierstreifen gekühlt wird; in diesem Theile des Rohres condensirt sich das ausgetriebene Wasser. Nach dem Erkalten des Rohres schneidet man dasselbe durch, trocknet beide Theile bei 100° und erhält so vorzüglich stimmende Zahlen, ohne eine Verflüchtigung des Körpers befürchten zu müssen. (Rev. Chim. anal. 1895. 3, 45.) δ

Unzulänglichkeit der Kjeldahl'schen

Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Chloroplatinaten.

Von Delépine.

Bei der Stickstoffbestimmung in Trimethylaminplatinchlorid nach Kjeldahl fand der Verf. bei genauem Platingehalte des Präparates nur 3,88 statt der berechneten 5,15 Proc. Stickstoff. Bei einer Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniumplatinchlorid wurden 1,89 Proc. statt 6,26 Proc. Stickstoff gefunden. Die Ausführung der Oxydation geschah in der Weise, dass die Substanz nach halbstündigem Erhitzen mit Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat in kleinen Portionen versetzt wurde bis zur Entfärbung. Der entstandene Ausfall an Stickstoff wird auf die Wirkung des Chlors aus dem Platinchlorid zurückgeführt, welches z. B. das Ammoniumplatinchlorid im Sinne folgender Gleichung zersetzt: $PtCl_6(NH_4)_2 + 3Cl_2 = PtCl_4 + 8HCl + N_2$. Ob die Bestimmung bei anderen Chloroplatinaten ebenfalls so ungenau ausfällt, hat der Verf. nicht untersucht. (Compt. rend. 1895. 120, 152.)

Wenn der Verf. die Substanz nur eine halbe Stunde lang mit Schwefelsäure gekocht hat, sind seine Resultate nicht wunderbar. γ

Rascher Nachweis von Zinn.

Von M. G. Denigès.

Um Zinn in einer nur in Spuren vorliegenden Legirung nachzuweisen, bedient sich Verf. der Eigenschaft von salpetersäurehaltiger Brucinlösung, Stannosalzlösungen schön rothviolett zu färben. Zur Bereitung der Brucinlösung löst man 0,5 g Brucin in 5 ccm reiner Salpetersäure in der Kälte, giebt zur Lösung 250 ccm Wasser hinzu, kocht die Flüssigkeit 10—15 Min. lang und ergänzt mit Wasser auf 250 ccm. Die Reaction führt man so aus, dass die Spur Substanz mit ca. $\frac{1}{10}$ Tropfen Salzsäure versetzt und das Ganze zur Trockene eingedampft wird; man nimmt den Rückstand mit

einigen Tropfen Wasser auf und giebt zu dieser Flüssigkeit höchstens 1 ccm der vorher nahe zum Sieden erhitzten Brucinlösung, wodurch bei Gegenwart von Zinn sofort die charakteristische Färbung eintritt. Bei sehr geringen Mengen Zinn werden vorthelhaft nur 4—5 Tropfen der Brucinlösung angewendet; man kann so noch $\frac{1}{20}$ mg Zinn nachweisen. Diese Reaction tritt auch noch bei Gegenwart von Kupferoxydulverbindungen ein; Eisenoxydulsalze sind ohne Einwirkung. Zum raschen Nachweise des Zinns in Metazinnsäure giebt man zu einer Probe der Substanz 1 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure und ein Stängelchen reines Zink; das Zinn scheidet sich hier, wie aus seinen löslichen Verbindungen, schwammartig ab und kann durch die bekannten Reagentien identificirt werden. (Rev. internat. des falsificat. 1895. 8, 98.) δ

Ueber eine neue Methode zur Trennung von Zink und Kupfer in Legirungen.

Von H. N. Warren.

Zur Trennung von Zink und Kupfer in einer Legirung löst man eine bestimmte Menge des Materials in starker Schwefelsäure, verdünnt dann mit Wasser und setzt einige Magnesiumstreifen hinzu. Man erwärmt dann so lange auf ca. 38°, bis eine Probe des Filtrates mit Rhodankalium keinen Niederschlag mehr giebt. Das ausgeschiedene Kupfer wird dann auf einem Filter gesammelt und in üblicher Weise bestimmt. Die Legirung ist vorher auf die Abwesenheit von Zinn, Antimon und anderen Metallen derselben Gruppe zu prüfen. Das Filtrat vom Kupferniederschlag wird mit conc. Natriumacetatlösung aufgeköcht zur Neutralisirung der Schwefelsäure und zur Abscheidung von event. vorhandenem Eisen. In die filtrirte Lösung bringt man von Neuem etwas Magnesiummetall; es entwickelt sich reichlich Wasserstoff, das Zink wird vollständig abgeschieden und kann dann in üblicher Weise bestimmt werden. (Chem. News 1895. 71, 92.) γ

Neues Reagens zur Erkennung des Acetons.

Von P. Malerba.

Wird zu der auf Aceton zu untersuchenden Flüssigkeit eine 1- bis 2-proc. Lösung von Dimethyl-*p*-phenylendiamin tropfenweise hinzugefügt, so erscheint langsam eine rothe Färbung. Dieselbe wird nach mehreren Stunden noch stärker und hält lange Zeit an; sie verschwindet auf Zusatz von Alkalien mit starken Mineralsäuren und geht in eine hellviolette Farbe über. Spectroskopisch untersucht, zeigt die rothe Flüssigkeit zwei Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E. (Ann. di Chim. e di Farmakol. 1895. 21, 14.) δ

Freie Säure im Papier.

Von J. Serog.

In der Abhandlung „Normalpapier-Vorschriften der Zukunft“ tritt Verf. der ziemlich allgemeinen Ansicht, dass freie Säure in Folge der Fabrikationsverhältnisse nicht ins Papier gelangen könne, entgegen. Es waren insbesondere die Ausführungen von C. Wurster¹⁰⁾ über den gleichen Gegenstand, welchen sich später auch W. Herzberg¹¹⁾ und Prof. Martens¹²⁾ angeschlossen hatten, die eine Verbreitung dieser Ansicht zur Folge hatten und die Streichung der Vorschrift der Säurefreiheit in den neuen, seit 1893 in Preussen geltigen „Normalpapier-Vorschriften“ (Vorschriften für die vom Staate verwendeten Papiere, die heute von zahlreichen Staaten Europas acceptirt sind) veranlasste. Wurster hatte erstens behauptet, dass freie Säure bei der Leimung überhaupt nicht entstehen könne und ferner, dass das von Herzberg vorgeschlagene Congorothpapier nicht genüge. Sobald nur die Leimung mit schwefelsaurer Thonerde in Rücksicht gezogen wird, ist es thatsächlich unmöglich, dass freie Schwefelsäure ins Papier gelange, da es sich leicht ausrechnen lässt, dass die Alkalität der zugetheilten Harzseife stets genügt, um einen vom Bleichen der Halbstoffe oder gar aus der schwefelsauren Thonerde bisweilen herstammenden Gehalt an freier Säure zu neutralisiren. Anders bei der sog. Halbsäureleimung. Wird hier thatsächlich nur ein Theil der schwefelsauren Thonerde durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure ersetzt, so gelangt auch hier keine freie Säure ins Papier; dagegen wird mitunter ein Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet. Als Illustration führt Verf. eine Leimvorschrift einer renommirten Fabrik an, nach welcher pro 100 kg Papierstoff 2 l 60° Bé. Schwefelsäure ausser dem Alaunzusatz benutzt werden. Dadurch müssen selbst bei einer Leimung mit 7 Proc. Harz, die höchstens einer Alkalität von 1,4 kg Soda entsprechen, 1,388 kg freie Schwefelsäure im Papierzeug verbleiben. Auf der Papiermaschine fließt zwar ein grosser Theil dieser Säure ab, immerhin ist der Gehalt des Papiers noch beträchtlich, da die Papierfasern bekanntlich die Eigenschaft haben, Salze und Säuren mehr oder weniger energisch zurückzuhalten. Wurster, der die Ursache des doch nicht zu leugnenden Zerfalls mancher Papiere nicht auf die Gegenwart freier Säure zurückgeführt wissen will, erklärte letzteren in der Wirkung niederer Organismen oder Pilze, welche ihre Thätigkeit bereits in den Hadern beim Lagern zu entwickeln begonnen haben können. Der einmal veränderte Zellstoff verändere sich im Laufe der Zeit weiter. Dem-

¹⁰⁾ Papier-Ztg. 1888. 15, 289.

¹¹⁾ Papier-Ztg. 1888. 82, 1646.

¹²⁾ Papier-Ztg. 1888. 49, 978.

gegenüber weist Verf. auf die alten Papiere hin, die im Gegensatz zu den heutigen Manipulationen fast sämtlich nach intensivem Faulenlassen der Hadern hergestellt wurden und bei denen niemals ein Brüchigwerden bemerkt wurde. Auch die Unzulänglichkeit des Congoroths zum Nachweis freier Säure im Papier sei nicht nachgewiesen. Wurster habe wohl gezeigt, dass Ammoniak die Reaction verhindere selbst bei Eisessig und vielen organischen Säuren. Diese, z. B. für die Thierchemie ebenso interessante wie nützliche Thatsache tangire die Verwendung des Indicators für in Rede stehenden Zweck nicht, da Papier niemals Ammoniumsalze enthält. Dass jene aus der Luft oder dem Wasser stammenden Spuren die Reaction beeinträchtigen, sei nicht erwiesen worden. Gegen die zu grosse Empfindlichkeit des Indicators beim Säurenachweis habe Wurster Bedenken auf Grund einer Beobachtung erhoben, für die er alle näheren Daten zu geben versäumt habe. Schliesslich stehen mit obigen Angaben die Untersuchungen H. Stockmeyer's¹³⁾ im Einklang, dem es thatsächlich gelungen ist, freie Säure in Papieren nachzuweisen, nicht nur mit Congoroth, sondern auch mit Methylviolett 2 B No. 56 (von Bayer & Co., Elberfeld). (Wochenbl. f. Papierfabr. 1895. 6, 411.)

Dass man so häufig in der Praxis Prüfungszeugnissen begegnet, die die Anwesenheit freier Säure im Papiere behaupten, hat seine Ursache in der Nichtberücksichtigung des Umstandes, dass jedes geleimte Papier zweibasisch schwefelsaure Thonerde enthalten muss.

Nachweis von gebleichter und ungebleichter Cellulose im Papier.

Von C. F. Dahlheim.

Verf. bedient sich zur Erkennung ungebleichter Sulfitcellulose einer stark verdünnten Lösung von Natriumgoldchlorid. Die Verdünnung muss so gross sein, dass das Reagens nur noch schwach gelbliche Färbung zeigt. Betupft man mit demselben ungebleichte Sulfitcellulose, so entsteht eine intensiv rothbraune Färbung. Gebleichte Sulfitcellulose, gebleichte Sulfat- und gebleichte Natroncellulose wird bläulich gefärbt. Gebleichter Strohhalm bleibt ungefärbt. Holzstoff wird hellgelb. Ungebleichte Sulfitcellulose lässt sich bei einiger Uebung bis zu 20 Proc. herunter in holzfreiem Papier deutlich nachweisen. Streicht man einen Tropfen des Reagens auf dem Papier aus, so tritt die schmutzig bräunliche Färbung in 2—10 Minuten ein. (Wochenbl. f. Papierfabr. 1895. 8, 588.)

Ausschluss des Schwefelwasserstoffstromes aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure. Von Robert Schiff und Tarugi. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“¹⁴⁾ mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 3437.)

Ueber die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt. Von A. Villiers. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“¹⁵⁾ mitgetheilt worden. (Bull. Soc. Chim. 1895. 3. Sér. 13—14, 170.)

Ungenauigkeit der Kjeldahl'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Chloroplatinaten. Von Delépine. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“¹⁶⁾ mitgetheilt worden. (Bull. Soc. Chim. 1895. 3. Sér. 13—14, 222.)

Die Bestimmung der Phosphorsäure. Von H. Pemberton jun. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17, 178.)

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Pyriten. Von G. Lunge. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17, 181.)

Beiträge zur Prüfung ätherischer Oele. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Ztschr. Russl. 1895. 34, 97, 113.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die schweflige Säure im Weine.

Von M. Ripper.

Die Lösung der schwefligen Säurefrage ist nach Verf. so zu finden, dass in einer grossen Zahl von Weinen, welche bisher im Handel waren und als bekömmlich bekannt sind, die freie schweflige Säure, sowie die aldehydschweflige Säure bestimmt und aus den Daten die Resultate gezogen werden. Die Prüfung von einigen Hundert Weinen liess erkennen, dass freie schweflige Säure, welche sich ja schon in kurzer Zeit oxydirt, nur in äusserst geringen Mengen, aldehydschweflige Säure dagegen in sehr wechselnden Mengen, so 0,0003 g bis 0,026 g als SO₂ berechnet in 100 ccm, vorhanden ist, und zwar zeigten gerade bessere Weine einen höheren Gehalt an gesamtschwefliger Säure, also auch an aldehydschwefliger Säure. Die Anreicherung der letzteren erklärt sich Verf. in der Weise, dass der Alkohol des wiederholt abgestochenen, mit atmosphärischer Luft in Berührung kommenden Weines theilweise zu Aldehyd oxydirt wird, welches sich mit der schwefligen Säure des frisch geschwefelten Fasses verbindet. Das Schwefeln des Weines geschieht nun nicht nur, um Mikroorganismen zu tödten, sondern hauptsächlich wegen der Entwicklung des Weines. So wurde beobachtet, dass nicht reife trockene Weine sofort in vorzügliche Getränke umge-

wandelt wurden, wenn deren freie Aldehyde an schweflige Säure gebunden wurden. Es ist somit das Schwefeln des Weines als nothwendig zum Ausbau des Weines zu betrachten. Nach Verf. sind an Wein in Bezug auf schweflige Säure folgende Anforderungen zu stellen: Der grösste Theil der schwefligen Säure muss gebunden, d. h. als aldehydschweflige Säure vorhanden sein; die freie schweflige Säure darf höchstens 0,002 g SO₂ in 100 ccm betragen. (Forschungsber. über Lebensmittel 1895. 2, 12.)

Ueber zwei praktische Methoden zur Unterscheidung von Lactose und Glucose in verfälschten Peptonen.

Von L. Ruizand.

Für die genaue Erkennung der von Hugouenq in verfälschten Handelspeptonen gefundenen Galactose empfiehlt Verf. die Hydratation der Lactose mittelst verdünnter Salzsäure und Darstellung des Osazons. Man löst 5 g Pepton in 45 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure, erhitzt im Wasserbade 2 Stunden lang auf 70° und neutralisirt mit Soda. Zu der so erhaltenen Lösung von Glucose und Lactose fügt man 12 g Natriumacetat und 8 g Phenylhydrazinchlorhydrat hinzu und erhitzt von neuem 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Man filtrirt heiss, wobei das Phenylglucosazon unlöslich auf dem Filter bleibt, während das Phenylgalactosazon beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirt. Das mit Wasser gewaschene und auskochendem Wasser umkrystallisirte Galactosazon zeigt den Schmelzpunkt 188—191°. Zur Unterscheidung der Lactose von Glucose wird die Lösung des Peptons in Wasser mit neutralem Kupferacetat behandelt, das von Glucose reducirt, von Lactose aber nicht verändert wird. (Journ. Pharm. Chim. 1895. 6. Sér. 1, 232.)

Nachweis von Pflanzenölen im Schweinefett.

Von F. Jean.

Verf. gründet sein Verfahren auf das verschiedene Verhalten der flüssigen Fettsäuren von Pflanzenölen bezw. Schweinefett im Refractometer. Zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren werden nach Léar 50 g Fett verseift; die Seife zerlegt man mit Salzsäure und versetzt die abgeschiedenen Fettsäuren, nachdem dieselben ausgewaschen wurden, mit 250 ccm Schwefelkohlenstoff, 8—10 g Zinkoxyd, schüttelt öfters um und filtrirt die in Lösung bleibenden Zinksalze der flüssigen Fettsäuren ab. Nachdem der Schwefelkohlenstoff durch Destillation entfernt ist, zerlegt man den Rückstand mit Salzsäure und prüft die ausgewaschenen und bei 120° C. getrockneten Säuren mittelst Refractometers bei 45° C. Bei den aus reinem Schweinefett gewonnenen flüssigen Fettsäuren, beträgt die Ablenkung = -30° bei Rindstalg = -40°, Baumwollsamöl zeigt eine Ablenkung von +10°, Sesamöl = -18°, und Arachisöl = -15°. Ausser dieser Prüfung ermittelte Verf. die für 1 g der flüssigen Fettsäuren zur Neutralisation erforderliche Menge Kaliumhydroxyd in Milligrammen, wobei bei reinem Schweinefett 190—191, bei Baumwollsamöl 186,6, bei Sesamöl 170,5 und bei Arachisöl 175,6 verbraucht wurden. Es wird demnach bei einem mit Pflanzenöl vermischten Schweinefette einerseits die Ablenkung im Refractometer geringer als -30° sein, andererseits wird auch die Säurezahl entsprechend niedriger ausfallen. (Revue de Chim. anal. 1895. 3, 41.)

Die vom Verf. ermittelten Refractometerzahlen dürften jedenfalls nicht direct mit denjenigen durch unsere Apparate erhaltenen Werthe vergleichbar sein, da die Scala anders eingetheilt ist.

Afrikanischer Nussbohnenkaffee.

Von A. Röhrig.

Dieses Kaffeeersatzmittel, welches aus den Erdnussamen hergestellt wird, besitzt folgende Zusammensetzung:

| | I. Rohe entschälte Bohne. Proc. | II. Theilweise entölte geröstete Bohne. Proc. | III. Die entölte Erdnuss als Kaffee gebrannt. Proc. |
|-------------------------|--|--|--|
| Wasser | 5,67 | 2,15 | 8,67 |
| Fett | 50,65 | 51,08 | 19,25 |
| Protein | 26,01 | 29,97 | 47,05 |
| Kohlenhydrate | 12,78 | 12,68 | 14,83 |
| Cellulose | 2,90 | 1,98 | 5,87 |
| Asche | 1,99 | 2,14 | 4,33 |

Die Prüfung auf in Wasser lösliche Theile des Nussbohnenkaffees ergab auf Trockensubstanz umgerechnet:

| | Löslich. Proc. | Unlöslich. Proc. |
|-------------------------|-------------------|---------------------|
| Mineralstoffe | 2,98 | 1,79 |
| Protein | 17,49 | 32,18 |
| Kohlenhydrate | 2,38 | 23,79 |
| Fett | — | 19,39 |

In der Asche sind enthalten: 38,8 Proc. Kali, 35,1 Proc. Phosphorsäure (P₂O₅). Es ergibt sich somit ein Verhältniss von P₂O₅ : K₂O = 10 : 11, bei der Asche von gebranntem Kaffee ein solches von P₂O₅ : K₂O = 10 : 60. Nach Verf. dient obiges Präparat nicht als Zusatz zum Kaffee, sondern als Ersatzmittel desselben, und soll dasselbe noch bei einem Zusatz von 10 Proc. in einem Kaffee durch die Tassenprobe erkennbar sein. (Forschungsber. über Lebensmittel 1895. 2, 15.)

¹³⁾ Vortrag in der elften Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 1892.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 41.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 56.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 82.

Ueber mikroskopische Mehluntersuchung.

Von E. Vinassa.

Zur Vorbereitung werden 2 g der Durchschnittsprobe mit 5 cem conc. Salzsäure angerieben, 100 cem Wasser zugegeben und 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten bringt man das Gemisch in hohe Cylinder und lässt absetzen; besser centrifugirt man den Inhalt des Cylinders, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, giebt einen geringen Ueberschuss Alkali zu dem Rückstande und macht schliesslich schwach essigsauer. Der Cylinder wird hierauf mit einer verdünnten, ca. 1/2- bis 1-proc. wässerigen Lösung von Solidgrün gefüllt und abermals centrifugirt. Nachdem die Flüssigkeit abgossen, spült man das Zurückbleibende auf ein Filter, behandelt dasselbe mit einer warmen 1-proc. δ-Purpurinlösung und wäscht mit destillirtem Wasser aus. Der so erhaltene Rückstand wird, nachdem man ihn fein zerrieben und gemischt hat, mikroskopisch geprüft; hierbei sind alle verholzten bezw. verdickten Bestandtheile grün gefärbt, indess die Stärkezellhäute roth erscheinen. Um eine annähernd quantitative Bestimmung des zur Fälschung dienenden Körpers auszuführen, verwendet Verf. Deckgläser, welche in Felder von je 5 qmm eingetheilt sind. (Ztschr. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene 1895. 9, 53.) st

Ueber „Robur“-Futtermittel.

Von Loges.

Verf. untersuchte einige Proben der von Helfr. Baron Kaiserstein & Co., Wien, hergestellten Robur-Futtermittel, und zwar:

- I. Robur I (für Pferde) Preis M 250 pro 100 kg,
- II. „ IIIa (Mastfütterzusatz) „ „ 60 „ 100 „
- III. Armee-Robur „ „ 24 „ 100 „
- IV. Roburzwieback für Pferde (Krautfuttermittelgebäck) „ „ 34 „ 100 „

| Es enthielt: | I. | II. | III. | IV. | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Wasser | 9,70 | 10,75 | 13,35 | 9,15 | Proc. |
| Rohprotein | 58,50 | 29,50 | 13,15 | 19,40 | „ |
| Fett | 1,40 | 0,75 | 1,80 | 1,05 | „ |
| Kohlehydrate | 16,25 | 26,60 | 62,35 | 64,15 | „ |
| Rohfaser | 8,20 | 28,80 | 6,20 | 3,80 | „ |
| Asche | 5,95 | 3,60 | 3,15 | 2,45 | „ |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | Proc. |
| Reinprotein | 57,07 | 26,22 | 11,67 | 17,90 | „ |

Die Verdaulichkeit des Proteins war recht hoch (87—95 Proc.) Robur I ist ein sehr fein gemahlene, ganz geruchloses Fleischfuttermehl, Robur IIIa und Armee-Robur sind Gemenge dieses Fleischfuttermehles mit Getreideschrot, nämlich IIIa mit viel Gerstenschalen, Armee-Robur mit Schrot und Gerste abweichender und sehr unreiner Beschaffenheit. Roburzwieback ist ein Kuchen aus Getreidemehl und Fleischfuttermehl.

Alle diese Futtermittel sind viel zu theuer, denn die Futterwertheinheit kostet im Robur I 127,6 Pf, Robur IIIa 51,1 Pf, im Armee-Robur 24 Pf und Roburzwieback 34 Pf, während dieselbe im Hafer auf 11,5 Pf zu stehen kommt. (D. landw. Presse 1895. 22, 159.) ω

Die synthetische Nahrung der Zukunft. Von Harvey W. Wiley. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17, 155.)

Farbstoff in californischen Rothweinen. Von W. D. Bigelow. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17, 213.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Giftigkeit der Siloabwässer.

Von Em. L.

Dass die Siloabwässer auf die Pflanzenvegetation einen schädlichen Einfluss ausüben und wahre Gifte für die strauch- und baumartigen Gewächse sind, ergibt sich aus Folgendem: 3 Schnitzsilos befanden sich in der Nähe eines Zaunes, und die Abwässer flossen nach dem Zaun hin; in Folge dessen ging der ganze Zaun ein, ebenso starben auch 2 Nussbäume in kurzer Zeit ab, weil sie mit den giftigen Flüssigkeiten in Berührung kamen. (L'ingénieur agric. de Gembl. 1895 5, 363.) ω

Ueber das Vorkommen

von Aluminium und dessen Verbreitung in den Pflanzen.

Von Berthelot und G. André.

Um die Frage zu entscheiden, ob in den Pflanzen Aluminium enthalten ist und in welchen Mengen man dasselbe in den einzelnen Pflanzentheilen findet, haben die Verf. die Untersuchung der Wurzeln von Luzerne, Winden und Quecken und der Blätter von Lupinen und Linden in dieser Richtung vorgenommen. Es liess sich in diesen Pflanzen Aluminium nachweisen; in den Wurzeln ist es in weit grösserer Menge vorhanden, als in den Blättern, in welchen es nur in unbestimmbaren Spuren aufgefunden wurde. In den Wurzeln ist es gleichzeitig mit Phosphorsäure enthalten und wird in denselben sofort nach seiner Absorption (oder Fixation) zurückgehalten. Vielleicht wird es als Aluminiumphosphat in Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. gelöst und so absorbiert. (Compt. rend. 1895. 120, 288.) γ

Ueber Zuckerrüben, welche in Samen geschossen sind.

Von G. de Marneffe und O. Casteels.

G. Marneffe glaubt, dass der Zuckergehalt der hochgeschossenen Rüben abhängt von der Entwicklung des Stengels; diejenigen Rüben, deren Stengel erst anfängt sich zu entwickeln, und erst höchstens 25 bis 30 cm hoch ist, sind zuckerreicher als diejenigen mit vollkommen entwickeltem Stengel und selbst zuckerreicher als die normalen Rüben. Mit der weiteren Entwicklung der hochgeschossenen Rüben sinkt jedoch der Zuckergehalt, und später sind diese zuckerärmer als die normalen Rüben. Casteels glaubt, dass das Emporschiessen durch eine frühzeitige Bestellung begünstigt wird; ebenso sind auch die Witterungsverhältnisse und die Arten der Samen von Einfluss. Er fand, dass die in die Höhe geschossenen Rüben ca. 1 Proc. Zucker weniger als die normalen enthielten und dass dieselben, wenn die Spitzen der Stengel abgeschnitten waren, bedeutend leichter als die letzteren waren; dieselben wogen sogar im Durchschnitt über 100 g weniger als die in die Höhe geschossenen Rüben, deren Stengelspitzen nicht abgeschnitten waren, und enthielten auch weniger Zucker als diese. Für die Fabrikation sind die in die Höhe geschossenen Rüben ein grosses Hinderniss, so dass Verf. das Vorgehen verschiedener Fabriken, welche diese Rüben nicht abnahmen, für rechtmässig hält. (L'ingénieur agric. de Gembl. 1895 5, 350.) ω

Zuckerrüben als Viehfutter.

Von G. de Marneffe.

Von verschiedenen Seiten ist bei den niedrigen Zuckerpreisen empfohlen, Zucker als Viehfutter zu verwenden; nach Ansicht des Verf. ist es einfacher, in solchen Fällen gleich die Zuckerrüben dem Vieh zu verabreichen, da dann die Produktionskosten des Zuckers, Steuer etc. gespart werden. In Frankreich kosteten bei der letzten Campagne 1000 kg Zuckerrüben mit 12 Proc. Zucker 21 Fr., für jedes Procent Zucker, welches die Rüben mehr enthalten, zahlt die Fabrik 3 Fr. und für jedes Procent weniger zieht sie dagegen 5 Fr. ab. Verf. führt nun aus, dass Rüben mit 12 Proc. Zucker einen Nährwerth von 19,20 Fr. pro 1000 kg haben, also 1,80 Fr. weniger als der Kaufpreis, den die Fabrik zahlt. Dagegen haben 1000 kg Rüben mit 11,5 Proc. Zucker einen Nährwerth von 18,70 Fr., während die Fabrik hierfür nur 18,50 Fr. zahlt, also 0,20 Fr. weniger. Zuckerrüben mit 11 Proc. Zucker haben einen Nährwerth von 18,20 Fr., dagegen zahlt die Fabrik für solche Rüben nur 16 Fr. pro 1000 kg, also 2,20 Fr. weniger. Verf. empfiehlt daher, die Zuckerrüben mit weniger als 12 Proc. Zucker lieber dem Vieh zu füttern als in die Fabrik zu verkaufen. (L'ingénieur agricole de Gembl. 1895 5, 363.) ω

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Sechs Fälle von Nitrobenzol-Vergiftung.

Von Walther Schild.

Bemerkenswerth ist, dass in vier der vorliegenden Fälle, welche sämtlich weibliche Personen betrafen, das Mirbanöl zur Frucht-Abtreibung genommen worden war. Die beobachteten Erscheinungen zeigen, dass der Ruf, den das Präparat dieserhalb in der Magdeburger Fabrikbevölkerung zu geniessen scheint, in der That nicht unbegründet ist. (Berl. klin. Wochenschr. 1895. 32, 187.) sp

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Stärke des Behring'schen und Roux'schen Heilserums.

Von W. Janowski.

Die Prüfung wurde sowohl nach dem in Frankreich wie nach dem in Deutschland üblichen Verfahren vorgenommen. Es stellte sich heraus, dass französisches Serum und Höchster Serum No. I ungefähr gleich stark — ca. 60 Immunitätseinheiten nach deutscher Bezeichnung — sind. Um die Wirkung des Höchster Serums No. II zu erzielen, muss man vom französischen Serum das doppelte Quantum anwenden, was thatsächlich auch geschieht und aus öconomischen Rücksichten, des niedrigeren Preises wegen, vorzuziehen sein soll. Das schliesslich noch zum Vergleich herangezogene Aronson'sche Serum (aus der Schering'schen Fabrik) erwies sich in Stärke dem Höchster Serum No. II fast gleich; dabei ist der Preis ebenso niedrig, wie der einer entsprechenden Quantität des französischen Serums. (Centralbl. f. Bakteriologie. 1895. 17, 236.) sp

Ueber Veränderungen der Athmungsorgane in Folge von Carbol-säurevergiftung. Von Leo Wachholz. (D. med. Wochenschr. 1895. 21, 146.)

Ein Fall von acuter Vergiftung nach gleichzeitiger externer Anwendung von Tannin und Kaliumpermanganat. Von Erich Harnack. (D. med. Wochenschr. 1895. 21, 156.)

Die in Halle a. S. während der Zeit vom 11. November 1894 bis 15. Januar 1895 mit dem aus städtischen Mitteln beschafften Diphtherieheilserum gemachten Erfahrungen. Von Riesel. (D. med. Wochenschr. 1895. 21, 165.)

Ueber Behring's Heilserumtherapie der Diphtherie. Von Monti. (Wiener med. Wochenschr. 1895. 45, 322, 379, 436.)

Bemerkungen zur diagnostischen Bedeutung und zum Nachweis der Gährungsmilchsäure im Mageninhalt. Von J. Boas. (Berl. klin. Wochenschr. 1895. 32, 189.)