Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 19. Juni 1897. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 49.) No. 19. Jahrgang XXI.

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).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe.

Von J. Zaleski.

Verf. hat experimentell unter Verwendung des von ihm etwas modificirten Apparates von Schlösing jr.[1]) nachgewiesen, dass der Stickstoff aus Blutfarbstoff (untersucht wurden im ersten Versuche Häminkrystalle, im zweiten Häminkrystalle und Hämatin) kein Argon enthält. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 965.) *β*

Ein Versuch, Helium oder Argon durch rothglühendes Palladium, Platin oder Eisen hindurch zu pressen.

Von William Ramsay und Morris W. Travers.

Was auch immer der Grund für den Durchgang von Wasserstoff durch rothglühendes Eisen und durch mässig erhitztes Palladium und Platin ist, ob nun in Folge der Löslichkeit des Gases in dem Metall oder in Folge der Bildung einer leicht zersetzbaren Verbindung, so ist doch weder Argon noch Helium im Stande, durch eines dieser Metalle, selbst bei ziemlich hoher Temperatur, hindurch zu gehen. Dies würde für ihre Unfähigkeit sprechen, irgend welche, noch so unbeständige Verbindung mit diesen Metallen zu bilden oder sich in ihnen bei Rothgluth aufzulösen. Eine solche Inactivität steht im Einklange mit ihrem allgemeinen Verhalten. Die Verf. beschreiben sodann eine sinnreiche Versuchsanordnung, bei der das Spectrum irgend welchen durch das Metall hindurchdringenden Gases genau beobachtet werden konnte. Trotzdem die Temperatur bis auf 900—950° C. gesteigert wurde, fand in keinem Falle, ob das Metallrohr nun aus Palladium, Platin oder Eisen bestand, die geringste Transpiration von Gas, selbst nach einer halben Stunde, statt. (Chem. News *1897.* 75, 253.) *γ*

Thermoelektrische Eigenschaften geschmolzener Metalle.

Von Beckit Burnie.

Die Untersuchungen erstrecken sich darauf, festzustellen, welchen Einfluss das Schmelzen der Metalle auf die thermoelektrischen Eigenschaften ausübt. Die zu untersuchenden Metalle befinden sich in einem W-förmigen Glasrohre, dessen einer Schenkel erhitzt, der andere gekühlt wurde; Kupferdrähte bilden die Verbindung mit dem Galvanometer. Die Zusammenstellung ist also: Kupfer—heisses Metall—kaltes Metall—Kupfer. Die Temperatur wurde mit einem besonderen calibrirten Thermoelement bestimmt. Die Curven, in einem Coordinatensystem aus Temperatur und elektromotorischer Kraft, zeigen in ihrem Verlaufe die Abhängigkeit vom Grade der Abkühlung oder Erhitzung der Schenkel; besonders deutlich zeigt dies das Wismuth. Diese Erscheinung wird auf eine Aenderung in der krystallinischen Structur bei den verschiedenen Graden der Erstarrung zurückgeführt. Bei Zinn ist die Aenderung weniger auffällig, bei Blei unmerklich. Bei oder über dem Schmelzpunkte tritt ein wesentlich anderer Verlauf der Curven ein, am wenigsten deutlich bei Blei, deutlicher bei Zinn, stark hervortretend bei Wismuth. Letzteres geht schliesslich von einem activen thermoelektrischen Metalle zu einem dem Blei ähnlichen Zustande über. Grosse Veränderungen gehen auch beim Quecksilber vor sich. (Eng. and Mining Journ. *1897.* 63, 484.) *nn*

Vorläufige Notiz über die Verbreiterung der Natriumlinien durch intensive magnetische Felder.

Von A. St. C. Dunstan, M. E. Rice und C. A. Kraus.

Bei der Wichtigkeit der von Zeeman[2]) gemachten Entdeckung der Verbreiterung der Natriumlinien durch ein intensives magnetisches Feld schien es den Verf. von Interesse, die Erscheinung, welche der Entdecker mit einem concaven Gitterspectrum nachgewiesen hatte, auch mit dem Interferometer von Michelson hervorzurufen. Bei diesem Instrumente werden von einer mit Natrium gefärbten Flamme Lichtstrahlen von einem unter 45° gegen sie geneigten, nur zur Hälfte belegten Spiegel zum Theil reflectirt, zum Theil durchgelassen, sodann beide Theile von zwei weiteren Spiegeln, auf die sie lothrecht auffallen, reflectirt, und, indem nun der vorhin von dem ersten Spiegel durchgelassene Theil von ihm reflectirt, der reflectirte Theil durchgelassen wird, zur Interferenz gebracht. Durch mikrometrische Verschiebung des einen der Spiegel, auf welche die Strahlen senkrecht auffallen, kann der Wegeunterschied der interferirenden Strahlen geändert werden, wobei die Interferenzfranzen abwechselnd mehr oder weniger scharf oder „sichtbar" werden. Die Verf. zeigen nun, dass, wenn man nach Michelson's Vorgang eine Curve der Sichtbarkeit construirt, indem man diese als Ordinaten, die Wegeunterschiede als Abscissen aufträgt, man bei Verbreiterung der Natriumlinie unter dem Einflusse eines magnetischen Feldes Curven erhält, welche rascher gegen die Abscissenaxe abfallen, als die ohne ein solches Feld sich ergebenden. Der Versuch ergab eine Verbreiterung der Linien im Verhältnisse von 1 : 1,7 für das stärkste der angewandten Felder. Auch konnte sehr schön beobachtet werden, dass die Magnetisirung durch den Strom Zeit in Anspruch nimmt. (Electr. World *1897.* 29, 556.) *d*

Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionsbestimmung. Von P. Drude. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 940.)

[1]) Compt. rend. *1895.* 121, 525.

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 126.

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

Von A. Michaelis und Th. Becker.

Die Constitution der phosphorigen Säure ist trotz zahlreicher Arbeiten über dieselbe noch immer nicht völlig aufgeklärt. Im Jahre 1876 glaubte der eine der Verf. die unsymmetrische Formel $HPO(OH)_2$ sicher nachgewiesen zu haben. Es wurde damals bewiesen, dass durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxychlorid, Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid neben Salzsäure entstehen, während die symmetrische Formel $P(OH)_3$ Phosphortrichlorid und Phosphenyloxychlorid (neben Salzsäure) erwarten liess. — Aus der phosphorigen Säure selbst oder deren Salzen ist bis jetzt überhaupt kein Ester erhalten worden, nur aus dem Anhydrid P_2O_3 oder P_4O_6 erhielten Thorpe und North[3]) den sauren Ester $(C_2H_5)_2PO_3H$. Die Verf. haben nun, von dem Bleisalze $PbPO_3H$ der Säure ausgehend, vermittelst Jodäthyl denselben Ester $(C_2H_5)_2PO_3H$ erhalten. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf diesen Ester in ätherischer Lösung und nachherigen Zusatz von Jodäthyl erhielten sie einen Ester von constantem Siedepunkte und der Zusammensetzung $(C_2H_5)_3PO_3$, der von dem Phosphorigsäureäthylester $P(OC_2H_5)_3$ ganz verschieden war. Er erwies sich dagegen identisch mit dem in anderer Weise dargestellten Aethylester der Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$. Es gelingt also leicht, die phosphorige Säure von ihrem Bleisalze aus in Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$ überzuführen. Daraus geht aber (wenn man bei einfach und glatt verlaufenden Reactionen nicht ganz willkürlich moleculare Umlagerungen annehmen will) nothwendig hervor, dass die phosphorige Säure die Constitution $HPO(OH)_2$ besitzt, indem die Umsetzungen nach den Gleichungen verlaufen:

$$HPO(O_2Pb) + 2\,C_2H_5J = HPO(OC_2H_5)_2 + PbJ_2$$
$$HPO(OC_2H_5)_2 + Na = NaPO(OC_2H_5)_2 + H$$
$$NaPO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J = C_2H_5PO(OC_2H_5)_2 + NaJ.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 1003.) *β*

3. Organische Chemie.

Zur Darstellung von Zinkäthyl.

Von A. Lachmann.

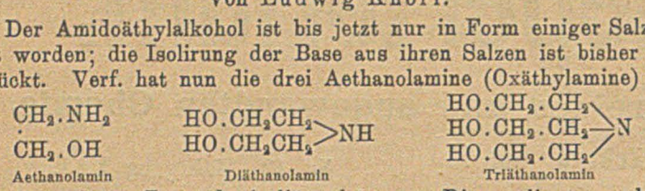
Von den für die Darstellung des Zinkäthyls vorgeschlagenen Methoden verdient die mittelst des Kupferzink-Paares nach Gladstone-Tribe den Vorzug. Es sind indess nicht immer Zinkfeile in der erforderlichen Reinheit vorhanden, auch ist beim vorsichtigen Schmelzen derselben mit dem reducirten Kupfer nicht immer zu vermeiden, dass bei Anwendung grösserer Mengen ein vollständiges Schmelzen eintritt und ein werthloser Metallregulus erhalten wird. Verf. verwendet daher mit Vortheil Zinkstaub. Nachdem derselbe durch kurzes Erhitzen im Wasserstoffstrome von Oxyd befreit war, gaben 50 g Metall mit 50 g Aethyljodid 14 g Zinkäthyl, d. i. 72 Proc. der theoretischen Ausbeute. Wird das Zink mit Kupfer combinirt, indem man ein inniges Gemisch von Zinkstaub und fein vertheiltem Kupferoxyd reducirt, so erfolgt die Reaction in 30 Minuten, und die Ausbeute erreicht nahezu 90 Proc. der theoretischen. Mit verschiedenen Mustern Zinkstaub wurden verschiedene Resultate erhalten. (Amer. Chem. Journ. *1897.* 19, 410.) *w*

[3]) Chem.-Ztg. *1890.* 14, 755; Journ. Chem. Soc. *1890,* 634.

Ueber den Amidoäthylalkohol (1,2-Aethanolamin.)

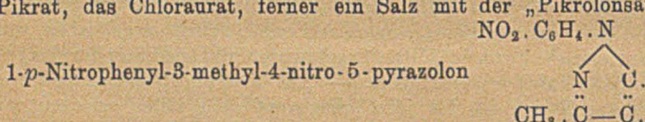
Von Ludwig Knorr.

Der Amidoäthylalkohol ist bis jetzt nur in Form einiger Salze gefasst worden; die Isolirung der Base aus ihren Salzen ist bisher nicht geglückt. Verf. hat nun die drei Aethanolamine (Oxäthylamine)



Aethanolamin Diäthanolamin Triäthanolamin

in völlig reinem Zustande isoliren können. Dies gelingt am besten nach folgendem Verfahren: Aethylenoxyd wird in überschüssiges starkes Ammoniak unter Kühlung eingetragen und das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen; bei guter Kühlung verläuft die Reaction ganz ruhig und ist nach einigen Stunden beendet. Die Lösung enthält die drei Oxäthylaminbasen in Mengen, deren Verhältniss von dem grösseren oder geringeren Ueberschusse an Ammoniak abhängig ist. Aus dieser Lösung lassen sich die drei Basen leicht durch fractionirte Destillation rein abscheiden. Zunächst gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren des Aethanolamins über; von 103° an steigt das Thermometer ziemlich rasch bis zum Siedepunkte des Aethanolamins 170° an. Von 170° an destillirt wasserfreier Amidoäthylalkohol über. Von 200° an wird die Destillation zweckmässig im Vacuum fortgesetzt. Die Fraction 200 bis 240° (bei ca. 150 mm Druck) enthält das Diäthanolamin, die Fraction 250—280° das Triäthanolamin; durch zweimalige Destillation lassen sich die drei Basen vollkommen rein gewinnen. — Viel umständlicher und schwieriger ist die Darstellung der drei Basen, wenn man vom Aethylenchlorhydrin ausgeht. — Verf. giebt sodann eine eingehende Beschreibung des Aethanolamins und seiner Salze. Aethanolamin ist ein farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem, an das Aethylendiamin erinnerndem Geruche. Es bläut Lackmus und zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Aethanolamin in jedem Verhältnisse, löst sich dagegen sehr schwer in Ligroin, Benzol und Aether, etwas leichter in Chloroform. Merkwürdig ist die beträchtliche Flüchtigkeit der Base mit Aetherdämpfen, sie ist mit Aetherdämpfen flüchtiger als mit Wasserdämpfen. — Es folgen dann die Beschreibungen einiger Salze der Base, denen photographische Abbildungen beigefügt sind: das Chloroplatinat $(C_2H_7NO.HCl)_2PtCl_4$, das Pikrat, das Chloraurat, ferner ein Salz mit der „Pikrolonsäure", dem 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon



einem Nitrirungsproducte des Phenylmethylpyrazolons. Von den zahlreichen Derivaten, die sich vom Amidoalkohol ableiten lassen, erwähnt Verf. vorläufig nur das Dibenzoylderivat $\begin{matrix} CH_2.O.CO.C_6H_5 \\ CH_2.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 909.) *β*

Ueber Urethane.

Von Otto Folin.

Verf. fasst die Resultate seiner umfangreichen Arbeit zu folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Reaction $RCONHBr + NaOCH_3 = RNHCOOCH_3 + NaBr$ ist ganz ebenso allgemein wie die analoge Reaction von Alkalien auf Säurebromamide und dürfte ebenso vortheilhaft zur Darstellung von Urethanen sein, wie die Hofmann'sche Reaction[4]) zur Darstellung von Aminen ist. Die Einführung von negativen Gruppen in das Radical R verhindert nicht die „Beckmann'sche Umlagerung" der Säurebromamide durch Natriummethylat unter Bildung von Urethanen, und in keinem Falle wurde eine directe Substitution des Bromatomes, selbst in geringem Maasse, bewirkt. Dieses Resultat stimmt vollkommen überein mit den Resultaten von Hoogewerff und van Dorp mit wässerigen Alkalien. Die Einführung von positiven Gruppen (bis jetzt nur in einem Falle untersucht) hat nicht mehr Einfluss als die von negativen Gruppen. 2. Die Reaction von Phosphorpentachlorid auf Urethane nach der Gleichung $RNHCOOCH_3 + PCl_5 = RNHCOCl + CH_3Cl + POCl_3$ ist auch allgemein bei den Urethanen der aromatischen Amine. Die vorstehenden zwei Reactionen zusammen geben bequeme Methoden zur Darstellung von Chlorformaniliden und Isocyanaten. Die so dargestellten Chlorformanilide sind oft reactionsfähiger als die entprechenden Isocyanate und können mit Vortheil an ihrer Stelle verwendet werden. 3. Bei freiem Urethan $NH_2COOC_2H_5$ spaltet Phosphorpentachlorid Aethylchlorid ab, und ein Chlorcarbamid wird gebildet. Aber die Reaction ist nicht so einfach wie bei den aromatischen Urethanen; das Phosphorchlorid tritt höchst wahrscheinlich in die Amidgruppe ein unter Bildung von Phosphorsäurederivaten von Chlorformamid. 4. Wenn Phosgen und Urethan in Molecularverhältnissen zusammengebracht werden, so reagiren sie gleichzeitig in drei verschiedenen Weisen:

1) $NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl$
2) $ClCONHCOOC_2H_5 + NH_2COOC_2H_5 = CO(NHCOOC_2H_5)_2 + HCl$
3) $2\,NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = NH_2CONHCOOC_2H_5 + ClC_2H_5 + CO_2 + HCl.$

[4]) D. chem. Ges. Ber. *1881.* 14, 2725; *1882.* 15, 408.

Die ersten beiden Reactionen können in ausgedehntem Maasse regulirt werden durch Hinzufügen eines Ueberschusses der einen oder der anderen reagirenden Substanz. Die dritte Reaction dagegen tritt ein in geringer Ausdehnung bei allen Reactionen von Phosgen auf Urethan, wie sie es bei der Einwirkung jedes Säurechlorides auf Urethan zu thun scheint (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 323) *γ*.

Zur Kenntniss des 2,5-Dichlorbenzaldehyds.

Von R. Gnehm und E. Bänziger.

Als directes Einwirkungsproduct von Antimonpentachlorid auf Benzaldehyd erhielten die Verf. *o*- und *m*-Monochlorbenzaldehyd, 2,5- und 3,4-Dichlorbenzaldehyd, sowie Perchlorbenzol. Bei der Destillation der höher siedenden Aldehyde entsteht symmetrisches Tetrachlorbenzol. Der bei 57° schmelzende 2,5-Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O$ wird am besten erhalten, indem man Benzaldehyd in der Wärme mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von Jod behandelt. Die Verf. beschreiben eine grössere Anzahl von Derivaten dieses Aldehyds; u. A. vereinigt sich derselbe unter ähnlichen Bedingungen wie Benzaldehyd mit Dimethylanilin zu einer bei 179° schmelzenden Leukobase $C_{23}Cl_2H_{24}N_2$, welche bei der Oxydation mittelst Bleisuperoxyd die zwischen 169° und 172° schmelzende Farbbase $C_{23}H_{24}OCl_2N_2$ liefert. Letztere, ein rothbraunes Pulver, ist die Base des von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel hergestellten Farbstoffs „Neusolidgrün 3 B in Krystallen" und hat die Zusammensetzung eines Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols $C_6H_3Cl_2.C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.OH$. Aus diesem Handelsfarbstoff kann die Base gleichfalls abgeschieden werden. Das Handelsproduct „Neusolidgrün 3 B" erwies sich als eine Mischung von etwa 80 Proc. Nitrat und 20 Proc. Chlorhydrat. Weitere vom 2,5-Dichlorbenzaldehyd derivirende Farbstoffe sind das „Neusolidgrün 2 B", für welches als Rohmaterial ein flüssiger roher Dichlorbenzaldehyd verwendet wird, der noch Monochloraldehyd enthält, und das „Firnblau", welches erhalten wird durch Condensation von 2,5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-*o*-toluidin und Oxydation der hierbei entstehenden Leukobase. Es ist ein blaugrüner Farbstoff, der auf Seide äusserst reine glänzende Färbungen giebt. Das Neusolidgrün 2 B ist ein Gemenge von salzsauren Salzen der Monochlor- und Dichlormalachitgrünbase $C_6H_4ClC[C_6H_4N(CH_3)_2]_4OH$ und $C_6H_3Cl_2C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$, während dem Firnblau die Formel $C_6H_3Cl_2.C\begin{matrix}<C_6H_3(CH_3).NHCH_3 \\ <C_6H_3(CH_3)=NClHCH_3\end{matrix}$ zukommt. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 62.) *w*

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze.

Von J. E. Gilpin.

Während die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilin bereits eingehender studirt worden ist, liegen genaue Resultate über das Verhalten des Pentachlorids gegen die Base nicht vor. Durch 6—8-stündiges Erhitzen von molecularen Mengen des letzteren und von trockenem salzsauren Anilin am Kühler wurde Trichlorphosphanil $PCl_3(NC_6H_5)$ erhalten, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$PCl_5 + C_6H_5NH_2.HCl = PCl_3(NC_6H_5) + 3\,HCl.$$

Der Körper wird durch Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und andere Lösungsmittel zersetzt und erleidet auch beim Sublimiren theilweise Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser wird er in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure gespalten:

$$PCl_3(NC_6H_5) + 4\,H_2O = C_6H_5NH_2.HCl + 2\,HCl + H_3PO_4.$$

Fügt man Phosphorpentachlorid allmälich zu freiem Anilin unter beständigem Rühren, so wird unter Entweichen von Salzsäure Chlorphostetranilid $PCl(NHC_6H_5)_4$ erhalten:

$$PCl_5 + 4\,C_6H_5NH_2 = PCl(NHC_6H_5)_4 + 4\,HCl.$$

Diese Verbindung ist etwas löslich in Alkohol, aus dem sie in der Wärme krystallisirt, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Aceton etc. Beim Kochen mit Wasser, concentrirtem Alkali oder Salzsäure wird sie nicht zersetzt, dagegen erfährt sie bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser in geschlossener Röhre auf 180° Spaltung in Anilin, salzsaures Anilin und Phosphorsäure. Beim Erhitzen erleidet der Körper Spaltung, wobei ein Gemisch von Anilin, salzsaurem Anilin und salzsaurem Diphenylamin entweicht, während eine schwarze amorphe Masse hinterbleibt, welche selbst bei mehrstündigem Erhitzen im Porzellanrohre im Wasserstoffstrome über der Gebläseflamme nur zum geringsten Theile zersetzt wird.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin unter anderen Versuchsbedingungen können noch zwei weitere Producte erhalten werden, über welche Verf. baldigst berichten wird. (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 352.) *w*

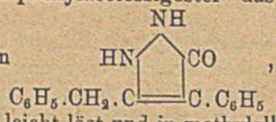
Ueber den Diphenylacetessigester.

Von J. Volhard.

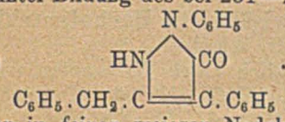
Wird Phenylessigester mit trockenem Natriumäthylat im Wasserbade erhitzt, so treten 2 Mol. des Esters unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol zu einer dem Acetessigester analogen Verbindung, dem Diphenylacetessigester, zusammen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5 \\ C_2H_5OCO.CH_2.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.CH_2.C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Der Diphenylacetessigester krystallisirt aus Weingeist in glänzenden farblosen Nadeln, schmilzt bei 78—79° und löst sich leicht in heissem Alkohol, sowie in Chloroform und Benzol. Auch in Schwefelkohlenstoff und Aether ist er löslich. Durch anhaltendes Kochen mit verdünntem Barytwasser verseift, liefert der Ester hauptsächlich Phenylessigsäure. Mit Hydrazinhydrat giebt der Diphenylacetessigester das bei 172° schmelzende Benzylphenylpyrazolon

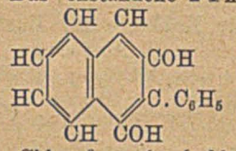


, das sich in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löst und in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kali das bei 237—238° schmelzende Methylbenzylphenylpyrazolon $C_{17}H_{16}ON_2$ liefert. Diphenylacetessigester und Phenylhydrazin wirken in Eisessig gelöst leicht und glatt auf einander ein unter Bildung des bei 231—232° schmelzenden Benzyldiphenylpyrazolons



. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in feinen weissen Nadeln. Methyljodid wirkt bei Gegenwart von Alkali auf das Benzyldiphenylpyrazolon schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch ein unter Bildung von Benzyldiphenylmethylpyrazolon $C_{23}H_{20}N_2O$, das gleichfalls in Nadeln krystallisirt. Versuche v. Mering's haben ergeben, dass diese benzylirten Pyrazolone und Antipyrine physiologisch unwirksam sind.

Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet der Diphenylacetessigester eine merkwürdige Condensation, indem er unter Abspaltung von Alkohol in ein Naphtalinderivat übergeht. Diese Reaction ist analog der Bildung von Naphtol und substituirten Naphtolen aus Phenylisocrotonsäure, Phenylparaconsäuren und Benzallävulinsäure. Mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben geht der Diphenylacetessigester allmälich in Lösung, worauf nach zehnstündigem Stehen die Reaction vollendet ist. Das enstandene 2-Phenyl-3-hydroxy-1-naphtol



krystallisirt aus heissem Chloroform in farblosen Täfelchen, schmilzt bei 165—166° und färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rosaroth. — Verf. beschreibt noch eine grössere Zahl weiterer Derivate des Diphenylacetessigesters. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 1.) *w*

Ueber die Nichtexistenz von vier Methenylphenylparatolylamidinen.

Von H. L. Wheeler.

Vor Kurzem beschrieb Walther[5]) die Darstellung von Methenylphenylparatolylamidin nach 4 verschiedenen Methoden. Jede Methode gab nach ihm ein neues Amidin, und diese Amidine sollten vermuthlich isomer sein. Verf. hat nun die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Producte genau untersucht und kommt auf Grund seiner Resultate zu dem Schlusse, dass nur ein Methenylphenylparatolylamidin existirt. (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 367.) *γ*

Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele.[6])

Von O. Wallach.

Verf. behandelt in vorliegender Abhandlung die Ueberführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe. Er zeigte bereits früher, dass man das Menthonoxim durch Wasserentziehung direct in ein aliphatisches Nitril mit einer Aethylenbindung, das Menthonitril $C_9H_{17}CN$, verwandeln kann. Aus letzterem wurde durch Reduction eine Base $C_{10}H_{19}NH_2$, aus dieser ein primärer Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ und ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ gewonnen. Alle diese Verbindungen zeigen grosse Aehnlichkeit mit Derivaten des Citronellals. Durch Verseifung des Menthonitrils gelangt man zu der vom Verf. vorläufig Menthonensäure genannten Säure $C_9H_{17}.COOH$, welche zwischen 257—261° siedet und bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und Chromsäure eine zweibasische, 7 Kohlenstoffatome enthaltende Säure liefert, die ihren Eigenschaften nach sehr wahrscheinlich β-Methyladipinsäure $COOH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$ ist. Die Menthonensäure ist dann die Säure

$$(CH_3)_2C = CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . COOH,$$

wonach ihre Constitution und die ihrer Abkömmlinge dieselbe sein muss, welche von Tiemann und Schmidt für Citronellalsäure und die entsprechenden Verbindungen der Citronellalreihe angenommen worden ist. Allerdings zeigen sich zwischen den aus Menthonitril dargestellten und den aus Citronellal erhältlichen Verbindungen trotz äusserer deutlicher Aehnlichkeit doch einige Abweichungen in den Eigenschaften, deren Ursache noch zu ermitteln bleibt.

[5]) Journ. prakt. Chem. *1897.* **55**, 41.

[6]) Vergl. Chem.-Ztg. *1884.* **8**, 1625; *1885.* **9**, 531, 1579; Chem.-Ztg. Repert. *1887.* **11**, 87, 142, 280; *1888.* **12**, 162, 198, 208; *1889.* **13**, 196, 303; *1890.* **14**, 231, 304; *1891.* **15**, 139, 192; *1892.* **16**, 151, 205, 289, 294; *1893.* **17**, 194, 249, 283; *1894.* **18**, 91, 223, 270; *1895.* **19**, 154, 271; *1896.* **20**, 35.

Bei directer Spaltung des bei 59° schmelzenden *l*-Menthonoxims durch Kali bei hoher Temperatur entsteht nicht die Menthonensäure, sondern eine bei 249—251° übergehende Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$, welche wohl zweifellos die Constitution $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$ hat.

Bei der Reduction des Methonitrils entstehen, wie Verf. bereits früher mittheilte, zwei Basen, das Menthonylamin (Decylenamin) $C_{10}H_{19}NH_2$ und das Oxyhydromenthonylamin (Oxydecylamin) $C_{10}H_{20}(OH)NH_2$. Der aus dem Menthonylamin bei der Umsetzung mit salpetriger Säure erhaltene Alkohol $C_{10}H_{19}OH$, der dem Citronella- und Reunionöl im Geruch sehr ähnelt, muss die von Tiemann dem natürlichen Citronellol zugeschriebene Formel $(CH_3)_2C = CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$ haben. Verf. nennt diesen Alkohol Menthocitronellol. Bei der Oxydation desselben mit Chromsäure in Eisessiglösung resultirt der Aldehyd $C_9H_{17}.COH$, dessen Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O$ mit dem Semicarbazon aus natürlichem Citronellal eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit hat. Da aber kleine Abweichungen in den Schmelzpunkten noch zweifelhaft machen, ob das künstliche und das natürliche Citronellal in jeder Hinsicht identisch sind, so nennt Verf. den künstlich erhaltenen Körper vorläufig Menthocitronellal. — Die vorstehend besprochene Umwandlung des Menthons in aliphatische Verbindungen der Citronellalreihe gewinnt dadurch an Interesse, dass der umgekehrte Process, d. h. die Ueberführung von Citronellal in Pulegon (also auch Menthon) kürzlich geglückt ist[7]). (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 120.) *w*

Zur Synthese des Piperidins und seiner β-alkylirten Homologen.

Von J. Darnell Granger.

Die vor einigen Jahren von Gabriel[8]) veröffentlichte Synthese des Piperidins vollzieht sich in folgenden Phasen. Durch Einwirkung von γ-Chlorpropylphenyläther auf Natriummalonester in alkoholischer Lösung erhält man γ-Phenoxypropylmalonsäureester. Dieser Ester lässt sich leicht verseifen und aus der resultirenden Säure kann durch Erhitzen eine Carboxylgruppe abgespalten werden, wobei man δ-Phenoxyvaleriansäure gewinnt. Sie wird in das zugehörige Nitril durch Erhitzen mit Bleirhodanat übergeführt und danach durch Natrium und Alkohol zu ε-Phenoxyamylamin reducirt; in letzterem ersetzt man die Phenoxygruppe durch Chlor, indem man die Base mit Salzsäure erhitzt. Das resultirende ε-Chloramylamin geht durch Behandlung mit Kalilauge in Piperidin über. Es lag nun nahe, das Nitril so aufzubauen, dass die CN-Gruppe nicht erst aus einer CO_2H-Gruppe gebildet zu werden braucht, sondern von vornherein vorhanden ist. Dieser Gedanke lässt sich in der That verwirklichen, indem man statt des Malonsäureäthylesters als Ausgangsmaterial sein Halbnitril, den Cyanessigsäureester benutzt. In vorliegender Arbeit zeigt Verf. nun, dass man unter Benutzung von Cyanessigester statt des Malonesters in entsprechender Weise zu Phenoxyvaleronitril gelangen kann. Doch steht, im Hinblick auf die geringe Ausbeute, die neue Methode der älteren erheblich nach. Verf. beschreibt noch mehrere sich aus dieser Methode ergebende Derivate näher. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 1054.) *β*

Beiträge zur Kenntniss der Isoxazolone. Von R. Uhlenhuth. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 33.)

Zur Kenntniss der Säureamide. Von A. Hantzsch. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 84.)

Zur Constitution des Nitramids. Von J. Thiele. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 100.)

Bemerkungen über Nitramid. Von A. Hantzsch. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 111.)

Ueber die Einwirkung von Chlor auf *o*-Amidophenole u. *o*-Diamine. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 135.)

Phenylirte Aethan- und Aethylenderivate. Von H. Biltz. (Lieb. Ann. Chem. *1897.* **296**, 219.)

Die Einwirkung von gewissen Alkoholen auf *as-m*-Diazoxylolsulfosäure. Von B. Shober u. H. E. Kiefer. (Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 367.)

Ueber das Diäthanolamin. Von Ludwig Knorr. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 916.)

Ueber das Triäthanolamin. Von Ludwig Knorr. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 918.)

Ueber ein Additionsproduct des Methylchinaldons mit Benzoylchlorid. Von Ludwig Knorr u. Paul Raabe. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 927.)

Ueber 3,6-Dioxyxanthon. Von Richard Meyer und Alfred Conzetti. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 969.)

Ueber einige neue Oxyazokörper und Triphendioxazinderivate. Von K. Auwers und H. Röhrig. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 988.)

Zur Kenntniss der Ketonhydrazone aromatischer Hydrazine. Von A. Arnold. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 1015.)

Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluol. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren. Von Arnold Reissert. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 1030.)

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Bibrommesitylen. Von P. Jannasch und W. Heubach. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 1073.)

Condensation von Säureestern u. Cyaniden mittelst Natriumäthylates. Von R. Walther u. P. G. Schickler. (Journ. prakt. Chem. *1897.* **55**, 305.)

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* **21**, 42.

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1892.* **16**, 104; D. chem. Ges. Ber. *1892.* **25**, 415.

Zur Kenntniss der *o*-Amidobenzylamine. Von M. Busch. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 55, 356.)

Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- u. Nitrosazimidoverbindungen. Von C. Willgerodt. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 55, 375.)

Ueber Sulfonketone der Naphtalinreihe. Von J. Troeger und F. Bolm. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 55, 398.)

4. Analytische Chemie.

Verfahren zur Bestimmung der Feuchtigkeit in empfindlichen organischen Stoffen.

Von C. C. Parsons.

Eine schnelle und genaue Bestimmung des Wassergehaltes in Seifen und anderen Stoffen wird durch directes Eintragen der Seife in heisses Oel und Wägen desselben vor und nach dem Vertreiben des Wassers erreicht. Am besten eignet sich für diesen Zweck ein vollkommen neutrales Paraffinöl vom spec. Gewicht 0,920, dem Feuertest 500° und einem Siedepunkt von etwa 550°. Für Anstellung vieler Analysen erhitzt man zweckmässig ein grösseres Quantum Oel einige Zeit auf etwa 250° und bewahrt es dann in geschlossenem Behälter auf, da es sonst aus der Luft Feuchtigkeit anziehen würde. — Zur Anstellung des Versuchs erhitzt man das Oel in einer Schale im Trockenofen auf 240°, wägt und trägt die in kleine dünne Stücke zerschnittene gewogene Substanz ein. Ist letztere sehr wasserhaltig, so erfolgt das Eintragen in einzelnen Abschnitten. Es tritt ein geringes Aufschäumen ein, und man setzt das Erhitzen noch einige Minuten nach Beendigung dieses Aufschäumens fort. Gewöhnlich ist die ganze Operation in 20 Minuten beendet. Man wägt und berechnet leicht den Wassergehalt der Seife etc. Das Verfahren gestattet schnelles Arbeiten, erfordert einen einfachen Apparat und liefert genaue Resultate. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 388.) *w*

Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgase.

Von Otto Pfeiffer.

Die Feststellung des Sauerstoffgehaltes im Leuchtgase war bisher von untergeordneter Bedeutung und lediglich zur Feststellung des Luftgehaltes von Interesse. Die Versuche zur Wiederbelebung von Reinigungsmasse im Kasten durch Einführung von Luft in das Rohgas haben auch eine exacte Sauerstoffbestimmung nöthig gemacht. Verf. fand nun nach eingehenden Versuchen die meisten Reagentien ungeeignet. Als energischstes Absorptionsmittel erwies sich Pyrogallol. Für 100 ccm Gasprobe in der Bunte'schen Bürette verwendet Verf. 0,2 g Pyrogallol. Dasselbe wird nach Entfernung des im weiten Theile des Trichteraufsatzes enthaltenen Sperrwassers in den Trichter gethan und mit 2—3 ccm sauerstofffreien Wassers gelöst. Vorher ist das Wasser der Bürette abgesaugt und durch 5 ccm Kalilauge ersetzt. Lässt man nun die Pyrogallollösung in die Bürette tropfen und schüttelt den Inhalt um, so tritt bei mehr als 1 Proc. Luftgehalt sofort braungelbe Färbung ein durch Bildung von Galloflavin. Bei $^1/_4$ Proc. trat Färbung ein nach 5 Minuten langem Schütteln. Hierauf baut Verf. eine colorimetrische Sauerstoffbestimmung auf mit folgender Grundlage: 1. Die Absorption des Sauerstoffs ist nach 5 Minuten langem Schütteln bei den bezeichneten Reagensmengen beendigt. 2. Die eingetretene Galloflavinfärbung dunkelt anfangs nach, um dann allmälich zu verblassen. 3. Die gewöhnlichen Temperaturschwankungen sind von keinem merkbaren Einflusse auf die Stärke der Farbbildung. 4. Die letztere variirt jedoch mit den Mengen der einwirkenden Reagentien. 5. Schwefelwasserstoff beeinflusst die Farbenreaction zu Gunsten einer burgunderrothen Nüance.

Als Vergleichsflüssigkeit benutzt Verf. Caramellösung. 1 l Wasser mit 30 g Rohrzucker und 30 ccm Schwefelsäure 1 : 3 werden $^1/_4$ Stunde gekocht, sodann ca. 85 ccm Natronlauge von 1,3 spec. Gewicht zugesetzt. Die Flüssigkeit ändert, im Dunklen bewahrt, ihre Farbe nicht. In einem Reagensglase wird Vergleichsflüssigkeit derart bereitet, dass 100 ccm Wasser tropfenweise Caramellösung zugesetzt wird, bis das Glas die Färbung einer Bürette hat, in welcher künstlich hergestellte Gasgemische mit bekanntem Luftinhalte durch Pyrogallol, wie oben beschrieben, behandelt wurden. Tropfenzahl und Luftinhalt können als Curve dargestellt werden, an welcher die Zwischenwerthe bei Untersuchung unbekannten Luftgehalts leicht abgelesen werden können. (Journ. Gasbeleucht. *1897*. 40, 354.) *kt*

Eine einfache Prüfung auf Halogene in organ. Verbindungen.

Von J. H. Kastle und W. A. Beatty.

Das Verfahren der Verf., welches auch bei den beständigsten Verbindungen nicht versagt, besteht darin, dass man die organische Substanz mit einem halogenfreien Gemisch von Silber- und Kupfernitrat erhitzt. Bei nicht flüchtigen Stoffen giebt man 0,1 g derselben mit etwa 0,5 g des Nitratgemisches und einigen Tropfen Wasser in ein Reagirglas, erhitzt allmälich mittelst Bunsenbrenner bis zur völligen Zersetzung der Nitrate, wobei die Temperatur dunkle Rothgluth nicht überschreiten darf, und versetzt nach dem Erkalten mit wenig Wasser, verdünnter Schwefelsäure und einigen Stückchen Zink. Nach 5—10 Minuten ist alles Silberhalogen reducirt, worauf man filtrirt und das Filtrat mit Silbernitrat und wenig Salpetersäure versetzt, wobei etwa vorhandenes Halogen gefällt wird. — Für sehr flüchtige Substanzen, wie Chloroform, erfolgt die Prüfung in einer etwa 6 Zoll langen, an einem Ende geschlossenen Röhre von $^1/_4$ Zoll innerem Durchmesser, welche in gleichen Entfernungen zweimal in rechten Winkeln gebogen ist, so dass sie sich der S-Form nähert. Man giebt etwa $^1/_4$ ccm der Substanz in das geschlossene Ende der Röhre, welche so gestellt ist, dass das offene Ende nach aufwärts gerichtet ist. In den vom geschlossenen Ende entferntesten Schenkel giebt man etwa 0,5 g des trockenen Nitratgemisches und erhitzt dann die Substanz und die Nitrate, erstere sehr vorsichtig, damit sie durch die sich zersetzenden Nitrate vollständig oxydirt wird. Ist alle Substanz verflüchtigt und sind die Nitrate völlig zersetzt, so zerbricht man die Röhre und bringt die Oxyde des Kupfers und Silbers mit wenig Wasser, Schwefelsäure und einigen Zinkstückchen in ein Reagirrohr, worauf, wie oben angegeben, verfahren wird. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 412.) *w*

Die Bestimmung von Kieselsäure in Hochofenschlacken.

Von G. H. Meeker.

Die Kieselsäure wird bekanntlich durch Verdampfen mit Salzsäure nicht völlig unlöslich. Verf. empfiehlt daher die Entwässerung der Kieselsäure mittelst conc. Schwefelsäure. Man fügt zu $^1/_2$ g der fein gemahlenen Schlacke etwa 3 ccm Wasser, rührt zur Vermeidung von Klumpenbildung, fügt dann 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und rührt kräftig, so lange sich noch von der Schlacke löst. Sodann versetzt man mit 40 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure : 1 Vol. Wasser), rührt, bedeckt den Behälter mit einem Trichter und kocht auf einem Drahtnetze schnell, bis Dämpfe von Schwefeltrioxyd aufzutreten beginnen. Nach dem Erkalten verdünnt man etwas, fügt etwa 10 ccm Salzsäure hinzu, verdünnt reichlich, überdeckt mit einem Uhrglase und kocht eine Minute lang. Hierauf wird an der Pumpe filtrirt fünfmal mit heisser Salzsäure 1,10 und fünfmal mit heissem Wasser gewaschen, worauf man glüht und wägt. — Das Verfahren liefert genaue Resultate. Die erhaltene Kieselsäure ist sehr dicht und hart. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 370.) *w*

Eine neue und genaue Methode zur Bestimmung von Kalium.

Von H. N. Warren.

Die Lösung, welche die Alkalien als Chloride enthält, nachdem vorher die begleitenden Metalle der Gruppe entfernt sind, wird mit einem Ueberschusse von Platinchlorid erhitzt und das Ganze in einer Platinschale etc. zu sehr geringem Volumen eingedampft. Zu dem Inhalte wird nun ungefähr das Doppelte der ursprünglichen Menge an einer Mischung von Amylalkohol und Aether zugefügt. Der Niederschlag wird hierdurch sofort dicht gemacht und kann so mit grösster Leichtigkeit unter Verwendung derselben Mischung ein oder zwei Mal ausgewaschen werden. Der so erhaltene gelbe Niederschlag wird sodann in ein kleines Becherglas gebracht und bis zum Siedepunkte unter Zufügung von ca. 5 ccm Ameisensäure erhitzt. Die Lösung nimmt so rasch eine bräunliche Färbung an; in diesem Stadium wird ein geringer Ueberschuss von Ammoniak zugefügt und wieder gekocht, wodurch alles Platin in Form von schwarzen Flocken gefällt wird, welche bequem gewaschen und getrocknet werden können, und aus deren Gewicht der Procentgehalt an vorhandenem Kalium leicht berechnet werden kann. — Bei einiger Uebung wird die Operation sich als bequemer, genauer und zugleich weniger umständlich als die gewöhnlich zur Kalibestimmung angegebenen Methoden erweisen. (Chem. News *1897*. 75, 256.) *γ*

Ueber die Trennung der Thorerde von Zirkonerde.

Von Marc Delafontaine.

Im Anschluss an Glaser's Arbeit[9]) über die Trennung von Thorerde und Zirkon theilt Verf. die folgende von ihm seit Jahren mit genauen Resultaten angewendete Methode mit. Das Schmelzen des Minerals mit Kaliumbisulfat geht nicht gut vor sich bei Mischungen, die Titansäure und Zirkon enthalten. Verf. verfährt folgendermaassen: Das gepulverte Gemisch (Erz oder Oxyde) wird im Platintiegel mit seinem doppelten Gewichte an saurem Kaliumfluorid KHF_2 geschmolzen. Zirkon wird getrennt als Kaliumfluorzirkonat K_2ZrF_6 aus der fest gewordenen Masse mittelst siedenden Wassers, welches einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure enthält. Die unlöslichen Fluoride werden durch Schwefelsäure zersetzt, bei dunkler Rothgluth geglüht und lassen Thorium, Cerium und andere Erden als Sulfate zurück. Etwa vorhandene Kieselsäure entweicht als Siliciumfluorid. Die Sulfate werden in Wasser gelöst und durch Oxalsäure gefällt, die Oxalate mit einer heissen gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat behandelt. Das Thoriumsalz wird gelöst, das Cersalz bleibt zurück. Die Oxalate hinterliessen, geglüht, die Oxyde in gutem Zustande zum weiteren Arbeiten. Zirkon wird aus seinem Fluorsalz durch Ammoniak niedergeschlagen. Wenn Titan in dem ursprünglichen Gemisch vorhanden war, so wird es als Fluortitanat, in heissem Wasser löslich, gefunden. Wasserstoffsuperoxyd trennt es vom Zirkon. (Chem. News *1897*. 75, 230.) *γ*

Analyse v. Phosphorbronze, Phosphorkupfer, Phosphorzinn etc.

Von M. Wickhorst.

Für die Bestimmung des Phosphors allein behandelt man 1 g der Probe mit 20 ccm Königswasser (15 ccm Salpetersäure und 5 ccm Salz-

[9]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 612.

säure) in der Wärme, fügt nach Beendigung der Reaction Wasser und weiter einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, füllt zu 200 ccm auf und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis das Kupfer, Blei etc. gefällt ist, worauf man filtrirt. Zu 100 ccm des Filtrates giebt man in üblicher Weise 10 ccm Magnesiagemisch und Ammoniak, filtrirt nach einigen Stunden in einem Gooch-Tiegel und wäscht mit verdünntem Ammoniak, das etwas Ammonsulfid enthält. Der Niederschlag wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, etwas Magnesiagemisch hinzugegeben, mit Ammoniak gefällt, durch einen Gooch-Tiegel filtrirt, geglüht, gewogen und aus dem Gewichte der Phosphorgehalt berechnet. Für die meisten Zwecke ist die doppelte Fällung überflüssig. — Für die vollständige Analyse der Phosphorbronze behandelt man $^1/_2$ g der Spähne mit 5 ccm starker Salpetersäure in der Wärme, giebt nach Beendigung der Reaction wenig Wasser hinzu, filtrirt und wäscht mit Wasser, das etwas Salpetersäure enthält. Das feuchte Filter wird in einem Porzellantiegel zunächst mit kleiner Flamme, dann im Gebläse erhizt. Den aus Zinnoxyd + Phosphorpentoxyd bestehenden Rückstand schmilzt man im bedeckten Tiegel mittelst Bunsenbrenners mit $^1/_2$ g Natriumcarbonat und 1 g Schwefel, bis der Ueberschuss an letzterem vertrieben ist, worauf man nach dem Erkalten in heissem Wasser löst, mit überschüssigem Ammoniak und weiter mit 1 g Ammonchlorid versetzt und nach dem Erkalten mit Magnesiamischung fällt. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, gesammelt, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, Ammoniak und Magnesiagemisch hinzugesetzt und der Niederschlag wieder gesammelt und gewogen. Aus dem Pyrophosphat berechnet man den Gehalt an Phosphor. Durch Subtraction des berechneten Phosphorpentoxyds von obigem Gesammtgewicht findet man das Zinnoxyd, aus dem sich leicht der Zinngehalt berechnen lässt. Bei der Behandlung der Bronze mit Salpetersäure bleibt ein kleiner Theil des Phosphors gelöst. Man behandelt daher eine zweite Probe ganz wie die erste, filtrirt, bestimmt im Filtrat den Phosphor mittelst Ammonmolybdat und bringt denselben in Anrechnung. — Das Filtrat von dem Zinn- und Phosphorniederschlage macht man mit Ammoniak eben neutral, versetzt mit 5 ccm Salpetersäure, füllt mit Wasser zu etwa 150 ccm auf und fällt in einer grossen Platinschale, in die ein Platinblech taucht, mittelst eines elektrischen Stromes das Blei als Dioxyd und das Kupfer als Metall; ersteres setzt sich auf der Schale, letzteres auf dem Bleche ab. Die Fällung ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammoniak keine Blaufärbung mehr giebt. Man wäscht mit Wasser, trocknet und wägt. Enthält die Flüssigkeit noch Eisen und Zink, so erwärmt man sie etwas, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und weiter mit Schwefelammon, lässt den Niederschlag an einem warmen Orte sich absetzen, sammelt ihn auf einem Filter und erhitzt in einem Porzellantiegel, schliesslich in der Gebläseflamme, worauf man wägt. Sodann löst man in Salzsäure, verdünnt, erhitzt und fällt mit Ammoniak das Eisenhydroxyd, das man bestimmt. Der Zinkgehalt ergiebt sich aus der Differenz. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 396.) *w*

Zur quantitativen Arsenbestimmung.

Von H. Thoms.

Zur Frage, wie nach acuten Vergiftungen der Giftstoff im Körper vertheilt ist, giebt hinsichtlich des Arsens eine im Laboratorium des Verf. von Orlis ausgeführte Untersuchung einen Beitrag. Bei einem mit arseniger Säure vergifteten Meerschweinchen wurden gefunden: 1. im Magen 49 Proc. des Giftes; 2. in Leber, Milz und Nieren 26 Proc.; 3. Darm 7,9 und 4. in Herz und Lungen 8,1 Proc. Die wiedergefundene Gesammtmenge betrug demnach 91, der Verlust 9 Proc. (Ber. pharm. Ges. *1897*. 7, 170.) *s*

Die Bestimmung von Blei in Bleierzen.

Von R. K. Meade.

Verf. kritisirt die üblichen Verfahren zur Bestimmung des Bleies auf nassem Wege und empfiehlt dann die folgende Methode. Man nimmt 1 g von reichem Erz und entsprechend mehr von armem Erz, übergiesst die Probe in einer Platinschale mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure 1,84 und 3 Th. Salpetersäure 1,42, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasser- oder Sandbade, bis die Wirkung der Säuren beendet ist. Nachdem das Uhrglas abgespült ist, versetzt man mit 15 ccm Fluorwasserstoffsäure, verdampft bis zum beginnenden Auftreten dichter weisser Dämpfe von Schwefelsäure, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser bis zu etwa 100 ccm, digerirt, bis alle löslichen Salze gelöst sind, filtrirt und wäscht, zunächst mit 2-proc. Schwefelsäure, dann mit Alkohol. Schliesslich wird getrocknet, das Filter verbrannt und der Niederschlag gesondert geglüht.

Verf. giebt Beleganalysen für die Genauigkeit des Verfahrens. Bedingung ist, dass durch Schwefelsäure als Sulfate fällbare oder durch Salpetersäure zu unlöslichen Verbindungen oxydirbare Metalle nicht zugegen sind. Baryum und Strontium finden sich selten in Bleierzen. Enthält das Erz Calcium als Carbonat, so behandelt man es zunächst mit Salzsäure und filtrirt. Ist nur wenig Calcium zugegen, so genügt es, das gefällte Bleisulfat 4—5 Mal durch Decantiren und dann auf dem Filter sorgfältig mit 2-proc. Schwefelsäure zu waschen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 374.) *w*

Elektrolytische Bestimmung von Cadmium.

Von S. Avery und B. Dales.

Die bisher empfohlenen Verfahren der elektrolytischen Cadmium-Bestimmung haben gewisse Mängel, wogegen eine Bestimmung des Metalls in Formiatlösung sehr befriedigende Resultate liefert, vorausgesetzt, dass die Lösung in 150 ccm nicht mehr als $^1/_{10}$ g Metall enthält, zur Fällung dieser Quantität eine Fläche von nicht weniger als 100 qcm benutzt wird und die Voltage nicht $^3/_{10}$ und $^4/_{10}$, die Ampèrage nicht 0,15—0,20 überschreitet. Operirt wurde, indem man die Cadmiumsulfatlösung mit 6 ccm Ameisensäure 1,20 versetzte, Kaliumcarbonat bis zur beginnenden bleibenden Fällung zufügte, letztere gerade wieder durch Ameisensäure löste und dann noch 1 ccm dieser Säure im Ueberschusse zugab. Die erhaltene Lösung wurde in einer gewogenen Platinschale dem Strome einer thermo-elektrischen Batterie unterworfen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 379.) *w*

Bestimmung von Aldehyd im Aether.

Von M. François.

Verf. benutzt ein Fuchsinschwefligsäure Reagens, das durch Mischen von 220 ccm frisch bereiteter gesättigter Lösung von schwefliger Säure mit 30 ccm Fuchsinlösung 1 : 1000 und Zufügen von 3 ccm Schwefelsäure von 66° erhalten wird. Das Reagens muss farblos sein und ist event. nach 24 Stunden zu filtriren. Ein Gemisch von 5 ccm reinem Aether, 5 ccm reinem Alkohol von 95° und 4 ccm des Reagens bleibt 15 Minuten lang farblos. Enthält aber der Aether mehr als $^1/_{10000}$ Aldehyd, so wird das Gemisch um so intensiver rothviolett, je mehr Aldehyd zugegen ist. Verf. benutzt das Reagens auch zur quantitativen Bestimmung, für welchen Zweck er mehrere typische Vergleichsflüssigkeiten verwendet. — Zur Gewinnung von völlig aldehydfreiem Aether lässt Verf. 1 kg des käuflichen Aethers mit 200 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung und 20 g Aetznatron unter häufigem Schütteln 24 Stunden in Berührung, trennt im Scheidetrichter, unterwirft den Aether nochmals derselben Behandlung, filtrirt, lässt ihn 24 Stunden über einem Gemische von 50 g Aetzkalk und 50 g Chlorcalcium stehen, filtrirt und destillirt. (Journ. Pharm. Chim. *1897*. 6. sér. 5, 521.) *w*

Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyds.

Von H. Thoms.

Goldschmidt weist gelegentlich seiner Untersuchungen[10]) über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff darauf hin, dass sich hierbei ein in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper abscheide, und dass, da die Fällung eine fast quantitative sei, sich hierauf eine Harnstoffbestimmung gründen lasse. Die vom Verf. unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuche haben jedoch ergeben, dass die Abscheidung des Condensationsproductes zwischen Harnstoff und Formaldehyd nicht quantitativ erfolgt, vielmehr nur in mehr oder minder erheblichem Procentsatze. Der Vorschlag, auf der Abscheidung des Condensationsproductes eine Methode der quantitativen Harnstoffbestimmung aufzubauen, ist demnach unausführbar. (Ber. pharm. Ges. *1897*. 7, 161.) *s*

Basisches Bleinitrat als Klärmittel.

Von Herles.

Herles wendet sich gegen Pellet und widerlegt dessen Einwürfe, die jeder Berechtigung und sachlichen Begründung entbehren und auch durch die grosse Praxis längst widerlegt sind. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1897*. 21, 522.) λ

Bestimmung des Aschengehaltes der Rohrzucker.

Von Schrefeld.

Unter Benutzung eines dem Courtonne'schen ähnlichen Muffelofens und des Gasdruckregulators von Schiff-Giroud wurde gefunden, dass Zuckeraschen bereits bei 700° an Gewicht abnehmen, bei 850 bis 900° aber zusammenschmelzen und zu verdampfen beginnen, im Ganzen also weniger beständig sind als einzelne der in ihnen enthaltenen Salze, z. B. das Kaliumsulfat. Einen zur Erzeugung der nöthigen Temperatur ausreichenden, sparsam und zuverlässig arbeitenden Chamotte-Muffelofen hat Issem in Berlin construirt und das erste Exemplar der Zuckerraffinerie Halle geliefert, woselbst er seit Jahresfrist in zufriedenstellender Thätigkeit steht. (Ztschr. Rübenz. *1897*. 47, 560.) λ

Zur Invertzuckerbestimmung.

Von Andrlik.

Verf. untersuchte die von Peska vor Längerem angegebene Methode (mittelst ammoniakalischer Kupferlösung) näher und fand sie bei thunlichst farblosen Flüssigkeiten recht brauchbar. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1897*. 21, 569.)

Allgemeine Anwendung dürfte dieses Verfahren nicht so leicht finden. λ

Eine Reaction zur leichten Unterscheidung von α- u. β-Naphtol.

Von E. Léger.

Verf. benutzt zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol eine Lösung von Natriumhypobromit, welche durch Mischen von 30 ccm Natronlauge von 36° Bé. mit 100 ccm Wasser, Zufügen von 5 ccm Brom und Schütteln

[10]) D. chem. Ges. Ber. *1896*. 29, 2438.

erhalten wird. Die Naphtollösung muss in der Kälte gesättigt sein; zu diesem Zwecke verreibt man das Naphtol mit Wasser sorgfältig in einer Reibschale und filtrirt nach wenigen Minuten. Versetzt man nun in einem Reagirglase 10 ccm der Naphtollösung mit 2 Tropfen Hypobromit, so entsteht bei α-Naphtol eine schmutzig violette Färbung und selbst ein Niederschlag. Diese Färbung tritt noch auf, wenn die gesättigte Lösung mit dem 9-fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Mit β-Naphtol erhält man zunächst eine gelbe Färbung, welche allmälich grünlich und schliesslich wieder gelb wird. Verdünnt man die gesättigte β-Naphtollösung mit dem gleichen Volumen Wasser und giebt 2 Tropfen Hypobromit hinzu, so entsteht zuerst noch eine gelbe Färbung, welche aber beim Schütteln völlig verschwindet. — Zum Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol bereitet man eine gesättigte Lösung wie angegeben, verdünnt dieselbe mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt mit 2 Tropfen des Reagens. Reines β-Naphtol giebt keine Farbreaction; ist aber α-Naphtol zugegen, so erhält man eine violette oder rosaviolette Färbung. Man kann so noch leicht 1 Th. α-Naphtol in 100 Th. β-Naphtol erkennen. (Journ. Pharm. Chim. *1897.* 6. sér. 5, 527.) *w*

Trennungen mit Alkaliacetaten. (Vorläufige Mittheilung.) Von Harry Brearley. (Chem. News *1897.* 75, 253.)

Ueber die Trennung von Kieselsäure und Wolframsäure. Von J. S. de Benneville. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* 19, 377.)

Ueber die Flüchtigkeit der Borsäure. Trennung von Borsäure und Phosphorsäure. Bestimmung von Borsäure in Nahrungsmitteln. Von L. de Koningh. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* 19, 385.)

Ueber die Bestimmung von Cyan mittelst Silbernitrat, unter Benutzung von Jodkalium und Ammoniak als Indicatoren. Von W. J. Sharwood. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* 19, 400.)

Ueber die Saftmenge der Rüben. Von Pagnoul. (Sucr. indigène *1897.* 49, 550.)

Ueber Probenahmen in Zuckerfabriken. Von Menzel. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* 5, 780.)

Bestimmung des Salpeterstickstoffs mittelst Brucin. Von Kuntze. (Ztschr. Rübenz. *1897.* 47, 521.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber Maisöl.

Von W. Dulière.

Das aus den Vereinigten Staaten kommende, dort in grossem Maassstabe gewonnene Maisöl dient zur Fabrikation von Seife und zur Verfälschung von Speiseölen. Verf. hat das Oel eingehend untersucht und folgende Resultate erhalten: Spec. Gew. 0,9243 bei 15° C. und 0,8703 bei 100° C. Brechungsindex 71,5° im Refractometer von Zeiss bei 25° C. Im Oleorefractometer von Amagat und Jean wird eine Ablenkung von +22° bei 22° C. erhalten. Kritische Lösungstemperatur für absoluten Alkohol: 70,5° C. Verseifungszahl: 198,8—203. Jodzahl: 120,65 nach 2 Stunden, 122,55 nach 10 Stunden. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16—18° C. Erstarrungspunkte der Fettsäuren: 14—13° C. Bromzahl nach Levallois: 0,665.

Mit Salpetersäure 1,30 färbt sich das Oel gelborange, mit einem Gemische gleicher Theile Salpetersäure 1,30 und Schwefelsäure 1,84 färbt es sich dunkel rothorange. Erhitzt man ein Gemisch von 20 g Oel, 6 g Salpetersäure 1,20 und 2 g Stärke unter beständigem Schütteln im Wasserbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und lässt erkalten, so ist die Masse nach 12 Stunden körnig, halbflüssig und gelborange gefärbt. Fügt man nach Poutet u. Boudet zu 10 g Salpetersäure (1,35) 20 g Maisöl und weiter 2 g Quecksilber, schüttelt nach erfolgter Lösung des letzteren, schliesst, wenn die Masse nahezu erkaltet ist, die Röhre und schüttelt noch 5—6 Mal nach je 10 Minuten, so hat die Masse nach 12 Stunden Schmalzconsistenz und ist gelborange gefärbt. Die Natronseife des Oeles ist weich. (Ann. de Pharm. *1897.* 3, 217.) *w*

Zur Roese'schen Fuselbestimmungsmethode. Von B. Jürgens. (Pharm. Ztschr. Russl. *1897.* 36, 241.)

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fleischextractes. Von J. Bruylants. (Journ. Pharm. Chim. *1897.* 6. sér. 5, 515.)

6. Agricultur-Chemie.

Zusammensetzung der Rübe in verschied. Vegetationsperioden.

Von Bartos.

Bei noch unreifen Rüben nimmt der Zuckergehalt von der Wurzelspitze bis dicht an den Kopf regelmässig zu, der Aschengehalt ebenso ab; bei reifenden Rüben rückt das Maximum für Zucker an eine erheblich tiefere Stelle der Wurzel, und der Aschengehalt vertheilt sich gleichmässiger. Auch für Trockensubstanz, Markgehalt und Saftreinheit bestehen anscheinend analoge Regeln; doch spielt die Individualität bei diesen Fragen eine wichtige Rolle. Allgemeine Gesetze lassen sich daher nicht leicht aufstellen, und es ist aussichtslos, z. B. die Stelle bestimmen zu wollen, an der alle Rüben das Maximum oder das Mittel des Zuckergehaltes besitzen, u. dergl. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1897.* 21, 503.) λ

Ueber Entstehung und Vorkommen von Fructose (Lävulose).

Von Prinsen-Geerligs.

Pellet hat die Angabe des Verf., dass in reifem Zuckerrohre der reducirende Zucker nur aus Glykose bestehe, bezweifelt, da erstens durch Anwendung überschüssigen Bleiessigs bei der Analyse Irrthümer entstanden seien, und zweitens die niedrige Polarisation der Melassen die Anwesenheit von Fructose beweise. Beide Einwände sind belanglos. Es ist zwar richtig, dass Fructose, besonders in Gegenwart von Salzen, theilweise gefällt werden kann, wenn man überschüssigen Bleiessig zusetzt, aber Verf. hat überhaupt nicht mit Bleiessig gearbeitet, ausser in einem einzigen Falle, in dem aber die Lösung nachweislich sauer blieb. Die niedrige Polarisation der Melassen wiederum würde nur dann einen Rückschluss gestatten, wenn man sicher wäre, dass die Natur des reducirenden Zuckers noch dieselbe geblieben sei, die sie im Zuckerrohre war. Nun haben aber Lobry de Bruyn und van Ekenstein gezeigt, dass Glykose durch längere Einwirkung kleiner Mengen von Alkalien theilweise in Fructose und Mannose übergeht; hierzu ist aber freies Alkali (etwa in Form von Aetzkalk) nicht erforderlich, vielmehr fand Verf., dass auch Neutralsalze, entsprechend ihrer Dissociation in wässeriger Lösung, die nämliche Umwandlung bewirken. Fügt man z. B. zu 10-proc. Glykoselösung Kalium- oder Natriumacetat (2,5 Proc. K_2O bezw. Na_2O enthaltend) und erwärmt vorsichtig, so sinkt die Drehung des (in seiner Menge unverändert bleibenden) reducirenden Zuckers bald auf etwa $^1/_3$ herab, und es sind neben Glykose auch Fructose und Mannose vorhanden, die vermittelst ihrer Osazone dargestellt u. identificirt werden können. In gewöhnlichen Rohrzuckermelassen sind bis 5 Proc. Mannose vorhanden, während das Zuckerrohr selbst nichts von dieser Zuckerart enthält, es ist also offenbar, dass die erwähnten Umsetzungen auch im Grossen vor sich gehen und die eigenthümlichen Polarisations-Verhältnisse der Melassen zu erklären geeignet sind. — Die theilweise Umsetzung der Glykose in Fructose durch Neutralsalze ist auch für die Frage der Entstehung der Fructose und des Rohrzuckers im Pflanzenreiche von grosser Wichtigkeit. (D. Zuckerind. *1897.* 22, 830.) λ

Ueber Ampas (abgepresstes Zuckerrohr).

Von Prinsen-Geerligs.

Das Aufbewahren des Ampas für die Analyse geschieht am besten durch einstündiges Sterilisiren bei 100°, das ihn zwei Tage lang haltbar macht, während Formaldehyd, Chloroform u. dergl. sich hierzu als ungeeignet erwiesen. — Wie in der Rübe, so ist auch im Rohre Colloidwasser vorhanden, und zwar etwa 7,5 Proc. im Mittel; die Bestimmung erfolgte durch Behandlung des entsprechend zerkleinerten Ampas mit verdünnten Salzlösungen bekannten Gehaltes, wobei das freie, nicht aber das Colloidwasser an die Lösungen abgegeben wird. Die Cellulose der Rohrsubstanz ist eine echte Cellulose und giebt bei der Hydrolyse nur Glykose. Der Ampas enthält in der Trockensubstanz ca. 33 Proc. Pentosane, und zwar ergab die Extraction mit verdünntem Alkali ein Xylan $C_5H_8O_4$. Durch Alkohol frisch gefällt, ist es in heissem Wasser löslich, quillt in kaltem Wasser stark auf, gelatinirt beim Erkalten der heissen Lösung und wird durch Alkohol (besonders nebst etwas Säure oder Alkali) rasch gefällt; einmal getrocknet ist es in heissem Wasser nur noch schwer löslich, leicht aber in heisser Natronlauge. Bleiessig, sowie überschüssiger Kalk und Baryt fällen es aus wässeriger, die Alkalien nur aus alkoholischer Lösung, wobei eine Verbindung $2(C_5H_8O_4).NaOH$ entsteht. Das Xylan dreht links (ca. $[\alpha]_D = -80°$), giebt, mit Säuren destillirt, grosse Mengen Furfurol und liefert bei der Hydrolyse hauptsächlich reine Xylose, neben der noch kleine Mengen Glykose und Arabinose (?), aber keine Galaktose, auftreten. In Rohrzucker-Melassen finden sich bis 17,2 Proc. Xylan neben 12—15 Proc. Galaktan, das wohl aus Pektinstoffen herrührt; durch gute Scheidung bezw. Saturation lassen sich 50 bezw. 90 Proc. der Gummistoffe aus dem Safte entfernen, bei correcter und sorgfältiger Arbeit dürften also solche Mengen Xylan und Galaktan nicht in die Säfte und Füllmassen übergehen. (D. Zuckerind. *1897.* 22, 830.) λ

Veränderungen von Gewicht und Zuckergehalt eingemieteter Rüben. Von Fogelberg. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* 5, 731.)

Die vegetative Rübenvermehrung. Von Geschwind. (Bull. Ass. Chim. *1897.* 14, 1031.)

Nährwerth der Diffusionsrückstände und der Futterrübe. Von Gay. (Journ. fabr. sucr. *1897.* 38, 19.)

Ueber Melassetorfmehl-Futter. Von Emmerling. (Blätter f. Rübenbau *1897.* 4, 150.)

Ueber die Bekämpfung der Rübensylphe. Von Maréchal. (Sucr. indig. *1897.* 49, 613.)

Zuckerrohr-Anbau in Antigua. Von Watts u. Shepherd. (Sugar Cane *1897.* 29, 290.)

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber das Reifen des Käses.

Von Orla Jensen.

Verf. erläutert das Charakteristicum des Reifens derart, dass der Käsestoff mittelst des Enzymes Casease, welches dem Trypsin sehr ähnlich ist,

theils löslich gemacht und theils peptonisirt wird, dass diejenigen Mikroorganismen, welche typisch für die Käsegährung sind, mehr indirect als direct wirken, und dass die Käsegährung fast als eine unechte Gährung aufgefasst werden muss. Verf. geht sodann dazu über, einige Versuche, die er selbst angestellt hat, zu erwähnen. Er hat nämlich versucht, das wirksame Enzym direct zuzusetzen. Es ist aber nicht leicht, Casease im Grossen herzustellen, dagegen kann aber das Trypsin leicht in grösseren Mengen erhalten werden. Doch ist Verf. nicht der Meinung, dass man bei Anwendung des Trypsins die Mikroorganismen entbehren sollte; er wünschte aber nur, das Peptonisiren etwas weiter zu führen, als die Mikroorganismen es wahrscheinlich mit der in dem Käse anwesenden Wassermenge vermögen, und erreicht dadurch, dass der Käse scheinbar fetter gemacht wird. Bis jetzt ist es nicht constatirt worden, ob der Bauchspeichel trotz der Säuremenge und der Salzmenge neben geringem Wassergehalte und einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur im Käse wirken kann. Verf. hat in dieser Richtung Versuche angestellt und dazu einen wässerigen Auszug von Bauchspeicheldrüsen verwendet (200 g Drüse auf 1 l Wasser). Bei den Versuchen hat er Aether zugesetzt, um die Entwickelung der Bakterien zu hemmen. Selbst 5 Proc. Kochsalz beförderte die Wirkung des Trypsins; bei 15—20° C. war die Wirkung des Bauchspeichels nur 3 Mal langsamer als bei der Temperatur des Blutes. — Analysen solcher auf diese Weise hergestellter Käse gaben $^1/_2$ Mal so viel löslichen Stickstoff, und die Käse schmeckten viel fetter als diejenigen, die nicht diesen Zusatz erhalten hatten. Je mehr Bauchspeichel hinzugefügt war, desto mehr waren die Käse peptonisirt worden, und namentlich hatten die Proteïnstoffe sich vermehrt, während die Ammoniakmenge etwas geringer wurde. Was die löslichen Proteïnstoffe anbetrifft, so hat Verf. gefunden, dass sie etwas Pepton enthielten. Verf. hat für die Käseanalyse die Methode Benecke's und Schulze's benutzt, hat aber in mehreren Punkten die Details etwas geändert. (Tidsskrift Physik og Chemi *1897*. **2**, 92.) *h*

Einige Anmerkungen zu Arthur Meyer's „Untersuchungen über die Stärkekörner".

Von W. Rothert.

Die Arbeit ist vorwiegend kritischer Art, indem sie eine Anzahl Meyer'scher Ansichten und Hypothesen über Bau und Zusammensetzung der Stärkekörner als nicht genügend begründet hinzustellen sucht. Nachdem zunächst die Bezeichnung α- und β-Amylose als der beiden Stärkesubstanzen, die neben Amylodextrin in den Körnern vorhanden sind, für irreführend und schlecht gewählt erklärt wird, geht der Verf. näher auf die von Meyer statuirte Lösungsquellung und Porenquellung ein. Dass letztere mit einer trichitischen Structur der Stärkekörner ganz unvereinbar ist, wird überzeugend nachgewiesen. Weitere Bemängelungen treffen die Ansicht, dass jedes Stärkekorn zeitlebens von der Masse des Chromatophors völlig umschlossen werde, und dass Diastaseproduction im Cytoplasma unmöglich sei. (D. botan. Ges. Ber. *1897*. **15**, 231.) *v*

Ueber die Kohlenhydratgruppe in dem Leukonucleïn.

Von Ivar Bang.

Das Arbeitsmaterial des Verf. war ein eitriges, tuberkulöses Pleuraexsudat, das 3 Monate lang unter Chloroformzusatz aufbewahrt war. Nach den bekannten Methoden gelang es, sowohl aus dem Serum wie aus dem Pus ein Nucleoalbumin zu erhalten. Beide gaben beim Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Zusatz von etwas Phloroglucin kirschrothe Färbung (Tollens' Pentosereaction), enthielten zugleich Phosphor, und beim Kochen mit 2 Vol. Salzsäure spalteten sich Xanthinbasen ab. Bei der Destillation mit 2 Vol. Salzsäure ging eine farblose, saure Flüssigkeit von höchst üblem Geruche über; die Flüssigkeit reducirte sowohl stark Fehling'sche Lösung, als auch ammoniakalische Silbernitratlösung; sie gab in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen schnell schwarz färbte, sie gab auch die Jodoformreaction sehr leicht. Es handelte sich also um Ameisensäure. Bei weiterer Destillation ging noch eine Säure über, die wahrscheinlich Lävulinsäure war. Zum Nachweise eines Kohlenhydrates bediente sich Verf. des Phenylhydrazins, da dasselbe mit diesem Körper charakteristische Osazone gab. Er erhielt ein Osazon, welches in kaltem Alkohol löslich war und unter dem Mikroskope Krystalle in Rosettenform zeigte und bei 155—156° schmolz, womit gezeigt ist, dass es sich um Pentosazon handelt. Hiermit ist bewiesen, dass man aus dem Leukonucleïn Pentose abspalten kann. (D. med. Wochenschr. *1897*. **23**, 21.) *ct*

Stoffwechseluntersuchungen am Hund mit frischer Schilddrüse und Jodothyrin.

Von Fritz Voit.

Verf. stellte Versuche an einem und demselben Hunde an und fütterte in zweien Hammel-Schilddrüse, in zwei anderen Jodothyrin. Aus den Versuchen geht hervor, dass sowohl nach Verabreichung von frischen Schilddrüsen wie Jodothyrin der gesammte Stoffumsatz gesteigert wird, besonders die Eiweisszersetzung und Kohlensäureausscheidung. Die Eiweisszersetzung wird nach Ansicht des Verf. unmittelbar durch das Jodothyrin beeinflusst und nicht erst indirect durch den Ausfall einer gewissen Menge Fett. Trotz der sehr reichlichen Fettgaben gelang es nicht, das unter dem Jodothyrineinflusse stehende Thier auf seinem Eiweissbestande zu erhalten; Verf. warnt daher, das Jodothyrin zu Entfettungskuren zu benutzen, da man eine nicht unbeträchtliche Einbusse des Körpers an Eiweiss riskirt. (Ztschr. Biol. *1897*. **17**, 116.) *ω*

Wirkung des Piperidins auf den Kreislauf. (Vorläuf. Mittheil.)

Von F. W. Tunnicliffe.

Verf. verwandte zu den Versuchen eine 5-proc. Lösung des salzsauren Salzes dieser Base in physiologischer Kochsalzlösung. Wurden Quantitäten dieser Lösung entsprechend einem Gehalte von 0,01—0,02 g salzsauren Piperidins einer Katze vom Körpergewichte von 3,3 kg, deren Blutdruck sich auf der gewöhnlichen Höhe befand, injicirt, so trat eine Steigerung auf das Doppelte ein. Auf dieser Höhe blieb der Blutdruck ungefähr 1—3 Minuten constant und sank dann allmälich auf das vor der Injection innegehabte Niveau herab, welches er nach ca. 7 Minuten erreichte. Nach Ansicht des Verf. verdankt dieser hohe Blutdruck seine Entstehung einer bedeutenden Verengerung der Gefässe. Das Herz betheiligt sich sehr wenig bei dieser Erscheinung. (Centralbl. Physiol. *1897*. **10**, 777.) *ω*

Coagulation des Blutes der Wirbelthiere.

Von C. Delezenne.

Nach den Beobachtungen des Verf. zeigt das Blut der Vögel, Reptilien, Frösche und Fische eine sehr bemerkenswerthe Resistenz gegen die freiwillige Coagulation. Dasselbe bleibt gewöhnlich mehrere Tage lang flüssig, während das Blut der Säugethiere innerhalb 15 bis 20 Minuten nach Entnahme aus dem Körper coagulirt. Die Ursache dieser Verschiedenheit im Verhalten des Blutes der Säugethiere und der übrigen Wirbelthiere konnte mit Sicherheit noch nicht ermittelt werden, jedenfalls aber stellte Verf. bereits fest, dass das Blut aller Wirbelthiere, in welchem die rothen Blutkörperchen einen Kern haben, eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen die freiwillige Coagulation aufweist, während das Blut von Wirbelthieren, welches kernfreie rothe Blutkörperchen hat, sehr schnell gerinnt. (Semaine médicale *1897*. **17**, 200.) *w*

Der Einfluss des Morphiums auf die Salzsäuresecretion des Magens.

Von F. W. Kleine.

Aus den an Hunden angestellten Versuchen des Verf. geht hervor, dass das Morphium ganz ausserordentlich die Magenverdauung verzögert, und dass bei fortgesetzter Zufuhr die Salzsäureabscheidung herabgesetzt wird. Mit Sicherheit ergiebt sich, dass es sich nicht empfiehlt, mittelst Morphium eine künstliche Anacidität des Magens bei gewissen Krankheiten planmässig herbeizuführen. (D. med. Wochenschr. *1897*. **23**, 21.) *ct*

Untersuchungen über die therapeutische Verwendung des Kalkbrotes.

Von G. Herxheimer.

Bei der Verwendung von Kalkbrot wird der Phosphorsäuregehalt des Harns vermindert. Diese Verminderung entfällt hauptsächlich auf das Mononatriumphosphat, welches bekanntlich die Ausfällung des Harns begünstigt; das Dinatriumphosphat dagegen, welches die Harnsäure in Lösung hält, wird viel weniger vermindert. Ferner erhält der Harn Harnsäure lösende Eigenschaft. Alkalische Reaction des Harns tritt nicht ein oder ist doch viel leichter zu vermeiden als bei der Darreichung der Alkalimetallsalze. (Berl. klin. Wochenschr. *1897*. **34**, 20.) *ct*

Holocaïn, ein neues Anästheticum.

Von R. Heinz und C. Schlösser.

Die Verf. empfehlen das Holocaïn (Täuber[11]) sehr als Anästheticum zur Verwendung in der Augenheilkunde. Es hat vor dem Cocaïn den Vorzug: 1. seiner antiseptischen Eigenschaft, so dass die Lösung keinesfalls sterilisirt werden muss, 2. der raschen Wirkung und dadurch verringerten Gefahr einer Cornealläsion, des Weiteren der guten Verwendbarkeit vor Application schmerzhafter Medicamente, 3. des Mangels jeder Nachwirkung. (Nach einges. Separ.-Abdr. a. Klin. Monatsbl. Augenheilk.) *c*

Die Resorption des Nahrungsfettes unter dem Einflusse des Karlsbader Mineralwassers. Von Friedrich Kraus. (Berl. klin. Wochenschr. *1897*. **34**, 21.)

Bemerkungen über die oxydirenden Stoffe, welche man bei den lebenden Wesen antreffen kann. Von Em. Bourquelot. (Journ. Pharm. Chim. *1897*. **88**, 6. sér. 465.)

Ueber die Stickstoffausscheidung aus dem Darm. Von Jiro Tsuboi-Tokio. (Ztschr. Biolog. *1897*. **17**, 68.)

Ueber den Chemismus der pflanzlichen Zelle. Von Fr. Hofmann. (Pharm. Ztg. *1897*. **42**, 359.)

Ueber die Quantität des in der Leber enthaltenen Eisens. Von Lapicque. (Semaine médicale *1897*. **17**, 193.)

[11]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. **21**, 79, 133.

8. Pharmacie. Pharmakognosie.

Hydrargyroseptol.

Von Aufrecht.

Dieses von der Firma Fritzsche & Co. in den Handel gebrachte Antiueticum ist eine Verbindung von Chinosolquecksilber und Chlornatrium von der Formel $C_9H_6N.O.SO_3Hg + 2\,NaCl$. Es bildet eine dem Eigelb ähnliche, in wenig Wasser schleimig aufquellende, in etwa 20 Th. Wasser klar lösliche Masse, die auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennt (NaCl verdampft). Die wässerige citronengelbe Lösung zeigt die charakteristische Reaction des Chinosols (Grünfärbung der stark verdünnten Lösung durch Eisenchlorid) und die Reactionen des Quecksilbers. (Pharm. Ztg. *1897.* **42**, 362.) *s*

Gambir-Catechu.

Von K. Dieterich.

Nach den Untersuchungen des Verf. kommen im Gambir-Catechu ausser Catechin, Catechugerbsäure, Gummi, Pflanzenresten und anorganischen Bestandtheilen noch 3 neue Körper vor. Es sind dies: Gambir-Fluorescin in Doppelverbindung mit dem Catechin und der Catechugerbsäure und in sehr geringen Mengen ein grünes, fettes Oel und ein Wachs. Zur Isolirung der fluorescirenden Substanz wird das feingepulverte Catechu mit Natronlauge behandelt und dann mit Petroleumbenzin oder Aether ausgeschüttelt. Zur Reinigung des Fluorescins wird die Benzinlösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die schwefelsaure Fluorescinlösung mit Alkali zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Lösung ist sehr veränderlich, verliert beim Stehen an der Luft allmälich die Fluorescenz, wird roth und hinterlässt beim Verdunsten ein amorphes rothes Pulver, welches Verf. als Gambir-Catechuroth bezeichnet. Es ist ein rothbraunes, etwas narkotisch riechendes Pulver, welches bei 130—131° schmilzt und beim Reiben stark elektrisch wird. Das Gambir-Catechuroth ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. In Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe und wird durch Wasser wieder ausgefällt. (Ber. pharm. Ges. *1897.* **7**, 153.) *s*

Ueber Jodtinctur. Von H. Nelis. (Ann. de Pharm. *1897.* **3**, 209.)

Die Beeinflusung der Pflanzen durch die Kupfervitriolkalkbrühe. Von A. Zucker. (Pharm. Ztg. *1897.* **42**, 378.)

12. Technologie.

Untersuchungen über das zweckmässigste Erntestadium für Braugersten.

Von T. Remy.

Gleich den Vorjahren wurden zu den Versuchen 4 Gerstensorten, Hanna, Selchow, Heine's verbesserte Chevaliergerste und Goldtorpe verwendet. Hauptsächlich in Berücksichtigung wurden gezogen die Ertragshöhe, von der Beschaffenheit der Ernteproducte das hl-Gewicht, die Reinheit der Gersten, der Spelzenantheil, die Structurverhältnisse des Endosperms, die Keimfähigkeit und Keimungsenergie, sowie der Eiweiss- und Stärkegehalt der Gersten. Ausserdem wurden auch Mälzungsversuche im Kleinen mit den betreffenden Gersten ausgeführt. Die Versuche gaben auch ferner Aufschluss, in welchem Verhältnisse die verschiedenen Stoffgruppen an der Körnergewichtszunahme betheiligt sind. Nachfolgende Berechnung giebt einen ungefähren Anhalt für das Werthverhältniss der Körnerernten in den verschiedenen Reifestadien, wobei der Stärkegehalt als werthbestimmender Factor für die Qualität zu Grunde gelegt ist.

	milchreif	gelbreif	vollreif	todtreif
Ertrag an Körner-Trockensubstanz in Mtr.-Ctr. pro 1 ha	13,23	15,88	16,52	16,98
ab die Hälfte des Ausputzes Mtr.-Ctr.	0,64 (9,6 Proc.)	0,53 (6,7 Proc.)	0,36 (4,3 Proc.)	0,31 (3,6 Proc.)
bleiben in 100 kg Trockensubstanz	12,59	15,25	16,16	16,67
Stärkegehalt in Proc. der Trockensubstanz	68,65	69,40	69,48	68,95
Stärke in 100 kg pro ha	8,64	10,58	11,23	11,49
Auf Grund der Stärkemenge berechnetes Werthverhältniss	100,0	122,4	129,9	133,0

Aus den eingehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass die Milchreife als Reifestadium für Braugersten überhaupt nicht in Betracht kommen kann, dass dagegen bei den drei übrigen Reifestadien bezüglich ihres Einflusses auf den hauptsächlich durch die stoffliche Zusammensetzung bedingten Gebrauchswerth keine bemerkenswerthen Unterschiede an den Tag treten. Wesentlich anders ist das Verhältniss, wenn man die Erntestadien von der Gelbreife ab in ihrer Beziehung zum Schätzungswerthe der Gersten betrachtet. Mit Rücksicht darauf ist die Todtreife das geeignetste Erntestadium für Braugersten. Die vielfach verbreitete Ansicht, dass die Erntezeit von der Gelbreife an keinen entscheidenden Einfluss auf das Ernteergebniss ausüben kann, ist für Braugerste jedenfalls irrig. (Wochenschr. Brauerei *1897.* **14**, 190.) *ρ*

Diffusionsversuche.

Von Herzfeld.

Weitere Diffusionsversuche im Vereinslaboratorium ergaben als Hauptresultat, dass man desto alkalischere geschiedene Säfte erhält, je intensiver die Diffusionsarbeit ist, d. h. je heisser und je langsamer gearbeitet wird. Die Entscheidung über den Grad der Auslaugung soll man nicht auf Grund der Reinheit der Säfte fällen, sondern gemäss des Verhaltens derselben in den Vorwärmern, deren gutes Functioniren in der Regel auch einen guten Verlauf der weiteren Arbeit garantirt. (Ztschr. Rübenz. *1897.* **47**, 544.) λ

Der Farbstoff der Rübe.

Von Breyer.

Verf. zieht aus seinen sehr merkwürdigen Beobachtungen folgende Schlüsse: Die Farbstoffkörnchen der Rübe verhalten sich in vieler Hinsicht wie Spaltpilze; sie zeigen, innerhalb der Zellen fixirt, Wachsthum und sogen. schotenförmige Vergesellschaftung, sie haben die minimale Grösse der Influenza-Bacillen (600—700 Billionen = 1 cmm), und sie besitzen ausserhalb der Zellen tagelang heftige (vom Lichte unabhängige) Eigenbewegung. Der Farbstoff löst sich langsam und spärlich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und wird durch Alkalien langsam aber völlig deformirt und zu einer schleimigen Masse gelöst. Durch Filtration des Farbstoffes aus den Säften verschwindet Färbung und charakteristischer Rübengeruch derselben vollständig, und je nach den Umständen treten hierbei auffällige, noch nicht genügend erklärte Begleitserscheinungen auf. Jedenfalls glaubt Verf., dass man die Anwendung des Kalkes ganz vermeiden oder auf ein Minimum reduciren sollte. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1897.* **26**, 217.) λ

Temperatur von Säften und Dämpfen in Verdampfapparaten.

Von Curin.

Anknüpfend an seine früheren Angaben, sowie an Claassen's Beobachtungen, bespricht Verf. die Differenzen zwischen den Anzeigen von Vacuummeter und Thermometer und glaubt, dass erstens die Tropfen, die sich von Saftoberfläche, Saftwellen und Schaum losreissen, die Anzeige des Thermometers beeinflussen, und zweitens dass diese auch von strahlender Wärme, die vom Syrup ausgeht, verändert werden kann. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1897.* **21**, 590.) λ

Ueber Reinheitsquotienten.

Von Lippmann.

Der Ref. bespricht das Verhältniss zwischen scheinbarem und wahrem Quotienten, die Bestimmung des letzteren, bezw. der Trockensubstanz nach den verschiedenen Methoden, u. A. nach Weisberg's Bimsstein-Methode, sowie die Weisberg'schen Tabellen über die Beziehungen scheinbarer und wahrer Reinheiten. Im Allgemeinen hat der Quotient eine mehr quantitative als qualitative Bedeutung, da er über die besondere Natur des Nichtzuckers gar nichts besagt; gerade diese ist aber für viele Fragen von entscheidender Bedeutung, und so wichtig daher eine recht häufige, genaue Bestimmung der Quotienten ist, so soll man diese doch nicht überschätzen und namentlich Schlussfolgerungen nur kritisch aus ihnen ziehen. — Paasche hat ebenfalls Versuche mit Bimsstein gemacht, jedoch bei den von ihm gewählten Sorten abnorme Zahlen erhalten, weshalb er dieses Hülfsmittel verwirft. — Drenckmann berichtet über seine Versuche zur Bestimmung der Trockensubstanz, welche ergaben, dass die übliche Methode zuweilen schon bei 104° kleine Zersetzungen von Nichtzucker und vielleicht auch von Zucker bedingt, als deren Producte Kohlensäure, Ammoniak, Aceton und Furfurol nachgewiesen und isolirt wurden. Durch Benutzung eines Wasserstoffstromes in einem vom Verf. construirten sehr einfachen und zweckmässigen Apparate lassen sich in solchen Fällen die Zersetzungen vermeiden, und man erhält constante und richtige Zahlen, die von den nach üblicher Methode ermittelten oft um 2—2,5 Proc. abweichen und deren „Unwahrscheinlichkeit" so ins rechte Licht stellen. (D. Zuckerind. *1897.* **22**, 839.) λ

Melassenentzuckerung mittelst Baryumhydroxysulfid $\left(Ba<\begin{smallmatrix}OH\\SH\end{smallmatrix}\right)$.

Von Herzfeld.

Durch Besichtigung des Langen-Feld'schen Verfahrens in der Fabrik Euskirchen überzeugte sich Verf., dass dasselbe in chemischer Hinsicht bis auf wenige Details (die seitdem verbessert wurden) tadellos und den Angaben der Erfinder entsprechend functionirt, reine, barytfreie Zucker liefert und praktisch durchaus brauchbar ist. Eine genaue Kosten- und Rentabilitätsberechnung lässt sich zur Zeit noch nicht aufstellen. Auf 100 Melasse gehen bisher 22,5 Proc. Schwerspath verloren. (Ztschr. Rübenz. *1897.* **47**, 549.) λ

Werth oder Unwerth einer dritten Saturation. Von Huck. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* **5**, 826.)

Die Centralfabriken in Martinique. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 585.)

Die Zuckerindustrie der Philippinen. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 587.)

Wasserbedarf einer Rohzuckerfabrik. Von Drawe. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* **5**, 800.)

Die Zuckerindustrie in British-Guyana. Von Harrison und Douglas. (Sugar Cane *1897.* **29**, 284.)

Die Zuckerindustrie Javas. Von Prinsen-Geerligs. (Sugar Cane *1897.* **29**, 303.)

Die Zuckerindustrie in Venezuela. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 638.)

Die Zuckerindustrie Argentiniens. (Sucr. indigène *1897.* **49**, 639.)

Das Soxhlet'sche Raffinationsverfahren. Von Walcher. (Sucr. Belge *1897.* **25**, 452.)

Ranson's Verfahren. Von Beaudet. (Journ. fabr. sucre *1897.* **38**, 20.)

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