Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 13. August 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 65.) No. 23. Jahrgang XXII.

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

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

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Warnung vor alkalischen Glassorten.

Von C. Liebermann.

Seit einiger Zeit gelangen aus so stark alkalischem Glase angefertigte Reagirgläser in den Handel, dass beim Arbeiten mit denselben die gröbsten Fehler entstehen müssen. Rothe Lackmustinctur, farblose Phenolphthaleïn-, Hämatoxylin-, Brasilinlösung nehmen in den Gläsern sofort oder nach wenigen Minuten die intensive Färbung ihrer alkalischen Lösung an. Die Gläser, welche äusserlich sehr schön blank und leicht zu reinigen sind und niemals springen, eignen sich förmlich zu Vorlesungsversuchen über Farbstoffreactionen gegen Alkali. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1818.) *w*

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Von Cl. Winkler.

Richards und Cushman[1]) haben unlängst das Atomgewicht des Nickels, und Richards und Baxter[2]) das des Kobalts neu bestimmt. In beiden Fällen wurde das durch Erhitzen des Metalls in trockenem Bromdampf erhaltene Bromid bei hoher Temperatur der Sublimation in einem Strome von Bromwasserstoff und Stickstoff unterworfen und dann der Bromgehalt desselben durch Ueberführung in wägbares Silberbromid bestimmt. Die erhaltenen Mittelwerthe betrugen für O = 16,00 und Ag = 107,93

O = 16,00	H = 1,00 (O = 15,88)	
Ni = 58,69	58,25	
Co = 58,99	58,55	

Nach dem Verf. ist die Grundlage dieser Methode nicht einwurfsfrei; zunächst bleibt es dahin gestellt, ob die bei hoher Temperatur in einem Porzellanrohre vorgenommene Sublimation von Bromiden der Schwermetalle sich ohne Angriff des Porzellans oder seiner Glasur, also ohne jede Verunreinigung des Sublimates durch fremde Bromide ausführen lässt; weiter erfolgte die Sublimation und die nachfolgende Trocknung des Bromides in einem aus Stickstoff und Bromwasserstoff bestehenden, also sehr sauren Gasstrome, weshalb die Möglichkeit des Haftenbleibens von etwas Bromwasserstoff am Bromid nicht ausgeschlossen erscheint. Derartige Fehlerquellen weist das vom Verf. früher befolgte Verfahren nicht auf; dasselbe bestand in der Behandlung der sorgfältigst elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit überschüssigem reinen Jod unter gleichzeitiger Zugabe von Wasser und Rücktitrirung des nach vollzogener Jodidbildung verbliebenen Jodüberschusses mit thioschwefelsaurem Natrium. Die so erhaltenen Atomgewichte betrugen für J = 126,53: Ni = 58,7155 und Co = 59,3678 und für J = 125,90: Ni = 58,4231 und Co = 59,0722. — Verf. hat stets das Atomgewicht des Kobalts höher als dasjenige des Nickels gefunden. Dieses Ergebniss hat unter Hinweis auf das Gesetz der Periodicität, demzufolge eher das Gegentheil zu erwarten sein sollte, vielfach Anfechtung erfahren, wird aber jetzt durch die Ergebnisse von Richards und Cushman, sowie Richards und Baxter bestätigt. (Ztschr. anorg. Chem. *1898.* 17, 236.) *w*

Ueber die Verdampfungswärme einiger Elemente und ihr Molecargewicht in flüssigem Zustande. Von J. Traube. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1562.)

Ueber die Molecularassociation flüssiger Körper. Von W. Vaubel. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 337.)

Notiz über die Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisirter Salze. Von Th. W. Richards. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 17, 165.)

Ueber die Beziehungen zwischen der Farbe und der Constitution der Haloiddoppelsalze. Von N. S. Kurnakow. (Ztschr. anorg. Chem. *1898.* 17, 207.)

Untersuchungen über optische Activität. Von L. Tschugaeff. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1775.)

2. Anorganische Chemie.

Wirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die niederen Säuren des Schwefels und auf Jod.

Von A. Longi und L. Bonavia.

1. Die Salze der niederen Säuren des Schwefels, Sulfite, Thiosulfate und Tetrathionate (nur die Dithionate ausgenommen), ebenso wie Sulfide und Polysulfide werden in durch Kaliumcarbonat alkalisirter Lösung alle zu Sulfaten oxydirt, wenn ihre zum Sieden erwärmten Lösungen mit einer überschüssigen gesättigten Kaliumpermanganatlösung versetzt werden. 2. Unter gleichen Umständen wird Kaliumjodid ganz in Jodat verwandelt. 3. Eine ähnliche Oxydation wird auch durch Natriumsuperoxyd erzeugt (für die Dithionsäure ist jedoch die Oxydation langsam und unvollkommen). 4. Natriumsuperoxyd ist auf Jodide und Jodate ohne Wirkung; es verwandelt aber freies Jod in Natriumjodid unter Entwickelung von Sauerstoff, wenn sich die Reaction in sehr verdünnter Lösung vollzieht, während bei concentrirteren Lösungen sich gleichzeitig mit Jod auch Salze der Jodoxysäuren bilden. (Gazz. chim. ital. *1898.* 28, 1. Vol., 325.) *ξ*

Ueber die Löslichkeit der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums.

Von F. P. Treadwell und M. Reuter.

Bicarbonathaltige Säuerlinge trüben sich bekanntlich beim Stehen an der Luft allmälich, indem sich Calciumcarbonat als dünne Krystallhaut an der Oberfläche ausscheidet, welcher Vorgang mit dem Entweichen der absorbirten Kohlensäure zunimmt. War nun das Calciumbicarbonat in Lösung, so muss die Löslichkeit desselben im Zusammenhange mit der freien Kohlensäure stehen. Da die Literatur hier in Stich lässt und selbst die Existenz des genannten Bicarbonates angezweifelt wird, so unternahmen es die Verf., die Bicarbonate, speciell die der alkalischen Erden, zu untersuchen auf ihre Existenz und ihre Löslichkeit in kohlensäurefreiem und kohlensäurehaltigem Wasser. Den erhaltenen Resultaten nach besteht das Calciumbicarbonat als solches in wässeriger Lösung; seine Löslichkeit beträgt 0,3850 g pro 1 l bei 15° C. und mittlerem Barometerstand. Magnesiumbicarbonat besteht in Lösung nicht ohne Anwesenheit von freier Kohlensäure; bei einem Partialdruck von 0 hat man ein Gemisch von Bicarbonat und Carbonat, dasselbe enthält bei 15° C. und dem mittleren Barometerstand 1,9540 g Bicarbonat und 0,7156 g Carbonat pro 1 l. Die Löslichkeit des Calciumbicarbonates wird, wie Verf. weiter ermittelte, durch verdünnte Kochsalzlösungen (ca. $^1/_{10}$-normal) nicht wesentlich beeinträchtigt. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 17, 170.) *w*

Ueber Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser.

Von W. Muthmann und H. Rölig.

Anknüpfend an ihre Untersuchung über die Löslichkeit des Cerosulfats in Wasser[3]), welche die Existenz von 3 Hydraten dieses Sulfats mit 5, 8 und 12 Mol. H_2O ergeben hat, berichten die Verf. weiter über die Sulfate der 4 Erden des Cerits. Das Lanthansulfat $La_2(SO_4)_3$ krystallisirt bei verschiedenen Temperaturen mit $9\,H_2O$, das Praseodymsulfat $Pr_2(SO_4)_3$ mit $5\,H_2O$ und mit $8\,H_2O$, und das Neodymsulfat $Nd_2(SO_4)_3$ liefert nur ein Hydrat mit $8\,H_2O$. Die 4 Sulfate zeigen übereinstimmend eine sehr hohe Löslichkeit ihres Anhydrides bei niedriger Temperatur. In allen Fällen sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur, so dass aus einer gesättigten Lösung beim Erwärmen Abscheidung von Substanz erfolgt, gleichgültig, welches Metall und welches Hydrat vorliegt. Das Lanthansulfat zeigt in jeder Hinsicht die grösste Abweichung von den übrigen Salzen; sein Oxyd ist das am meisten basische der 4 Erden. Das Sulfat, im Wassergehalte von allen anderen abweichend, hat die geringste Löslichkeit und scheidet sich daher, besonders bei niederer Temperatur, immer zuerst ab, und zwar bei hohem Gehalte in fast reinem Zustande. In vielen Fällen empfiehlt sich daher das auf dieser Eigenschaft basirende Trennungsverfahren von Bunsen; doch ist nach den Verf. ein von ihnen ausgearbeitetes Magnesiaverfahren besser zur Reindarstellung von Lanthanpräparaten geeignet. Dasselbe beruht darauf, dass aus ziemlich concentrirten, neutralen Nitratlösungen durch Magnesia zunächst alles Didym (Neodym + Praseodym) ausgefällt wird und erst später das Lanthan ausfällt. Praseodym- und Neodymsulfat zeigen eine sehr grosse Differenz in der Löslichkeit, besonders bei niederen Temperaturen. Letzteres ist das schwieriger lösliche Salz. Durch 60-maliges fractionirtes Umkrystallisiren von Didymsulfat konnten die Verf. dasselbe in seine Componenten (Neodym- und Praseodymsulfat) zerlegen; das so erhaltene Neodymsalz enthielt höchstens noch 0,3 Proc. Praseodym. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1718.) *w*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 77. [2]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 133.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 133.

Ueber Antimonpentafluorid und einige seiner Doppelsalze mit organischen Basen.

Von P. Redenz.

Die Angaben der Literatur über die Existenz des Antimonpentafluorids sind von einander abweichend. Wie Verf. gefunden hat, löst sich durch tropfenweises Eintragen von Antimonpentachlorid in kaltes Wasser frisch dargestellte Antimonsäure leicht und vollständig in Flussäure. Es wollte aber auf keine Weise gelingen, das Antimonpentafluorid SbF_5 krystallisirt zu erhalten. Mittelst der Lösung desselben waren jedoch leicht Doppelsalze von Antimonpentafluorid und organischen Basen darzustellen. Durch Einwirkung von Antimonpentafluoridlösung auf eine Lösung von salzsaurem Picolin wurde Antimonpentafluorid-Picolinchlorhydrat $SbF_5 . C_6H_7NHCl$ in glänzenden Nadeln erhalten. Analog wurden auch die Doppelsalze mit salzsaurem Collidin bezw. Chinolin und Toluidin gewonnen. — Aus einer Lösung von Chininhydrochlorid wurde das Doppelsalz $SbF_5 . C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$ in hellen, citronengelben Krystallen erhalten. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 262.) *s*

Ueber die Ursache der Umwandlung der Farbe von Chromsalzlösungen von Violett in Grün.

Von F. P. Venable und F. W. Miller.

Von den für den Farbenumschlag der Chromsalzlösungen herangezogenen Erklärungen entspricht nach den Verf. den Thatsachen am besten die Theorie Berzelius', nach welcher die Bildung basischer grüner, nicht krystallisirbarer Chromsalze stattfindet. Diese Theorie erklärt hinreichend die Erscheinung, dass die Ausfällung der Schwefelsäure des Chromalauns durch Chlorbaryum in der Kälte keine vollständige ist, und steht im Einklange damit, dass die grüne Färbung durch Zusatz alkalischer Stoffe hervorgerufen werden kann, während ihr Auftreten durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure verhindert wird. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* **20**, 484.) *w*

Ammoniakverbindungen des Kupfercyanürcyanids.

Von E. Schmidt.

Verf. machte bereits vor etwa 20 Jahren die Beobachtung, dass eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung, bis zur annähernden Entfärbung mit Cyankalium versetzt, in einem offenen Gefässe sich selbst überlassen allmälich tiefgrüne Krystalle der Formel $Cu_3(CN)_4 + 3H_3N$ ausscheidet. Inzwischen sind von einer Anzahl anderer Forscher verschiedene grüngefärbte Kupfercyanürcyanid-Ammoniake in der Literatur beschrieben und mit zum Theil sehr abweichenden Formeln versehen worden. Untersuchungen, welche Malmberg im Auftrage von Schmidt anstellte, haben nun ergeben, dass alle diese grünen Kupfercyanürcyanid-Ammoniake dieselbe Formel $Cu_3(CN)_4 + 3H_3N$ besitzen. Die Untersuchung zeigte ferner, dass dieses relativ beständige grüne Salz durch Ammoniakaufnahme — Erwärmen mit Ammoniak im Druckfläschchen — in die wenig beständige blaue Verbindung $Cu_3(CN)_4 + 4H_3N$ übergeht und andererseits durch Ammoniakabgabe in das violette Salz $Cu_3(CN)_4 + 2H_3N$. Zur Darstellung des letzteren wird das grüne Salz in fein zerriebenem Zustande so lange mit Wasser gekocht, bis eine Probe des Filtrats beim Erkalten nur violette Krystalle abscheidet. (Arch. Pharm. *1898.* **236**, 246, 248.) *s*

Ueber die Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure durch Quecksilber bei gewöhnlichen Temperaturen. Von Ch. Baskerville und F. W. Miller. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilt[4]). (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* **20**, 515.)

Wirkung einiger Carbonate auf Chromacetat. Von G. Baugé. Bereits in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilt[5]). (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. **19**, 552.)

Ueber Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium. Von W. Muthmann und L. Stützel. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1732.)

3. Organische Chemie.

Ueber ein neues Oxydationsproduct des Theobromins.

Von H. Clemm.

E. Fischer hat bereits früher durch Oxydation der β-(7,9-)Dimethylharnsäure mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat einen nach seiner Entstehungsweise Oxy-β-dimethylharnsäure genannten Körper $C_7H_{10}N_4O_5$ erhalten, der sich als ein Abkömmling der Mesoxalsäure erwies und unter den Harnsäurederivaten bisher ohne Analogie dasteht. Ein Isomeres dieser Verbindung hat Verf. jetzt als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylalloxans durch Oxydation des Theobromins mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten. Da dasselbe ganz ähnliche Eigenschaften und somit sehr wahrscheinlich auch eine ähnliche Structur hat wie die Oxy-7,9-dimethylharnsäure, so nennt Verf. die Verbindung Oxy-3,7-dimethylharnsäure. Dieselbe schmilzt unter Zersetzung bei 201—203°, löst sich schwer in Alkohol und Chloroform und erfordert von heissem Wasser wenig mehr als 10 Th. zur Lösung. Alkalien und Barytwasser, ebenso Ammoniak lösen den Körper beim Erwärmen leicht; bei der Spaltung mit Baryt entstehen Mesoxalsäure und Methylharnstoff. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Verbindung in ein neues Isomeres, welches mit Basen die gleichen Spaltungsproducte giebt, und welches Verf. Iso-Oxy-3,7-dimethylharnsäure nennt. Dieser Körper schmilzt gleichfalls bei 201—203° unter Zersetzung, löst sich aber schon in $^3/_4$ Th. kochenden Wassers und unterscheidet sich dadurch scharf von dem Isomeren. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1450.) *w*

Ueber die sogenannten Phenylthiohydantoinsäuren.

Von N. Rizzo.

Die Formeln $\begin{array}{l} CH_2-S-C=N.C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ COOH \quad NH_2 \end{array}$ und $\begin{array}{l} CH_2-S-C-NHC_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ COOH \quad NH \end{array}$,

welche Jäger bezw. B. Meyer den von ihnen unter dem angegebenen Namen beschriebenen Verbindungen zuertheilen[6]), sind nach dem Verf. ungenau. Die von Jäger durch Reaction des Rhodanammoniums und des Anilins mit Chloressigsäure erhaltene Verbindung hat nicht die Eigenschaften einer Säure, vielmehr diejenigen eines Anilids mit der Formel $H_2N-CO-S-CH_2CONHC_6H_5$, was Verf. aus seinen Versuchen beweist. (Gazz. chim. ital. *1898.* **28**, 1. Vol., 356.) *ζ*

Die Aepfelsäure der Crassulaceen.

Von J. H. Aberson.

Die vielen Widersprüche bezüglich der Isomerie der Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ veranlassten den Verf. zu einer neuen Untersuchung der Säure, welche zu dem Ergebnisse geführt hat, dass die Aepfelsäure in drei stereoisomeren Formen auftreten kann, wovon zwei bekannt sind: die Vogelbeerensäure und die Crassulaceensäure. Das dritte Isomere ist noch nicht erhalten worden; vielleicht tritt es bei Erhitzung der Vogelbeerensäure vorübergehend auf, geht aber unter Wasserverlust unmittelbar in Maleïnsäure über. Die Vogelbeerensäure kann krystallisirt erhalten werden, nicht aber die Crassulaceensäure. Erstere liefert leicht ein saures Calciumsalz und ein krystallisirtes Ammoniumsalz, während ein saures Calciumsalz der Crassulaceensäure nur schwer und ein saures Ammoniumsalz gar nicht erhalten wird. Bei der Esterificirung bildet die Vogelbeerensäure nach Anschütz leicht Fumarsäureester, während die isomere Säure wohl leicht Ester, aber keinen Fumarsäureester liefert. Die erstgenannte Säure lenkt in verdünnter wässeriger Lösung die Polarisationsebene nach links, und die überwiegende Zahl ihrer Salze dreht nach rechts, während die Crassulaceensäure unter denselben Bedingungen rechts drehend ist und ihre Salze nach links drehen. Die Vogelbeerensäure bildet keine lactonartigen Anhydride, wohl aber die Crassulaceensäure. Das normale Calciumsalz der erstgenannten Säure setzt sich beim Kochen krystallinisch ab und löst sich bei der Abkühlung nicht, während das Salz der isomeren Säure beim Kochen amorph ausfällt und sich leicht löst. Merkwürdig ist die Uebereinstimmung zwischen den Aenderungen der Crassulaceensäure und der *d*-Milchsäure; beide Säuren polarisiren nach rechts und werden in concentrirter Lösung linksdrehend durch Anhydridbildung. Durch anhaltende Erhitzung liefert die Crassulaceen-Aepfelsäure Malid, eine lactidartige Verbindung; die Milchsäure giebt Lactid. Die Salze beider Säuren polarisiren links. Schliesslich bemerkt Verf., dass er glaubt, eine Methode zur synthetischen Darstellung der Crassulaceensäure gefunden zu haben. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1432.) *w*

Ueber Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen.

Von Friedr. Bullnheimer.

Bekanntlich besitzen viele organische Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Mannit etc., die Fähigkeit, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern und schön blau gefärbte alkalische Kupferlösungen zu liefern. Da über die in diesen Lösungen enthaltenen Kupferverbindungen Näheres nicht bekannt ist, so ist von Interesse, dass Verf. krystallisirte Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen dargestellt hat. Ein Kupfernatriumglycerat $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5OH + 9H_2O$ wurde erhalten, indem man 5 g Kupferhydroxyd, 15 ccm Wasser, 2,5 bis 3 g Glycerin und 3 g Aetznatron bis nach erfolgter Lösung des letzteren in verschlossenem Gefässe stehen liess, dann 50 ccm 96-proc. Alkohol hinzufügte, filtrirte und noch so viel Alkohol zugab, dass eine deutliche Trübung entstand. Nach 6—10 Stunden war eine reichliche Abscheidung feiner lasurblauer Nadeln von obiger Zusammensetzung erfolgt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer bei 60° gesättigten Lösung von Kupferacetat in 150 ccm 95-proc. Alkohol, 50 ccm Wasser und 6 g Glycerin eine aus 5 g Natrium und 100 ccm 90-proc. Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung giebt, noch warm in einen verschliessbaren Cylinder filtrirt und nach weiterem Zusatze von 100 ccm Alkohol (95-proc.) in verschlossenem Gefässe erkalten lässt, worauf nach 24 Stunden die Glycerinverbindung abgeschieden ist. Ueber Aetznatron aufbewahrt, hält sich das Kupfernatriumglycerat lange unverändert, nachdem es den grössten Theil des Alkohols und Wassers abgegeben hat; es bildet dann eine seidenglänzende hellblaue Masse mit einem Stich ins Violette. In Wasser ist der Körper leicht und klar löslich, zersetzt sich aber in der Lösung. Beim Liegen an der Luft zersetzt er sich unter Aufnahme von Kohlensäure und Bildung von Kupfercarbonat. Im Vacuum bei 100° erhitzt, erhält der Körper die Zusammensetzung $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$. Verf. hat auch noch ein zweites

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* 22, 133.
[5]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 480.
[6]) Journ. prakt. Chem. *1877.* 2, 16, 17, 29, und D. chem. Ges. Ber. *1881.* 14, 1660.

Kupfernatriumglycerat von der Zusammensetzung $C_3H_5O_3CuNa + 3\,H_2O$, sowie ein Kupferlithiumglycerat $C_3H_5O_3CuLi + 6\,H_2O$ dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1453.) *w*

Ueber die Verwandlung der d-Glukonsäure in d-Arabinose.

Von O. Ruff.

Von dem Gedanken ausgehend, dass im Pflanzenorganismus Hexosen in Pentosen übergehen, versuchte Verf., die Glukose bezw. deren erstes, theoretisch mögliches Oxydationsproduct, die Glukonsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlichte zu oxydiren. Thatsächlich erfolgte die Oxydation, zum Theil wenigstens, unter Bildung von Arabinose, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_7 + O = C_5H_{10}O_5 + CO_2 + H_2O.$$

Als Zwischenproduct dürfte vielleicht eine Ketonsäure:

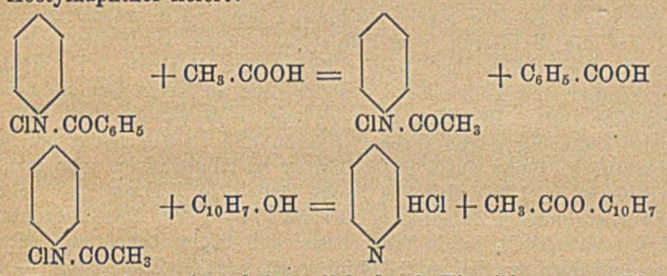
$$COOH.CO(CH.OH)_3.CH_2OH$$

anzunehmen sein, auf die manche Anzeichen hindeuten. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1573.) *w*

Ueber die Acylirung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung.

Von A. Einhorn und Fr. Hollandt.

Während die Benzoylirung nach Schotten-Baumann's Methode bei den mehrwerthigen Alkoholen und Phenolen meistens zu den höchst benzoylirten Producten führt, liefert nach den Verf. die Pyridinmethode neben diesen, wenn auch nicht immer, so doch sehr häufig, die partiell acylirten Verbindungen besonders leicht. Bemerkenswerth ist, dass die Pyridinmethode auch die Acylirung in saurer Lösung in der Kälte gestattet; so erhält man quantitativ die Acetylverbindungen des Eugenols und *i*-Eugenols, wenn man diese Phenole in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und dann Acetylchlorid zutropft. Merkwürdig ist, dass man in der Kälte mit Benzoylchlorid in Eisessiglösung quantitativ Acetylverbindungen darstellen kann, wie sich bei dem Versuche ergab, die Eugenole und das β-Naphthol in pyridinhaltigem Eisessig mit Benzoylchlorid zu benzoyliren. Offenbar setzt sich das zunächst entstehende Benzoylpyridinchlorid momentan mit der Essigsäure um in Benzoësäure und Acetylpyridinchlorid, das dann mit β-Naphthol salzsaures Pyridin und Acetylnaphthol liefert:



Nach Kempf kann man bekanntlich durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren bei höherer Temperatur Säurechloride darstellen. Bei Gegenwart von Pyridin erfolgt dieser Process schon in der Kälte unter Bildung von Additionsproducten der Säurechloride mit Pyridin, welche in Gegenwart von Phenolen acylirte Phenole liefern. Diese Acylirungsmethode, welche statt der Säurechloride oder Anhydride nur die freien Säuren erfordert, ist vielfacher Anwendung fähig; man löst dabei das Phenol in Pyridin auf, welches die berechnete Menge derjenigen Säure enthält, deren Acylverbindung man darstellen will, und fügt zur kalt gehaltenen Flüssigkeit die berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen; beim Eintropfen in Wasser scheidet sich das Acylirungsproduct dann entweder direct ab, oder es bleibt im Toluol gelöst. Auf diese Weise wurden von den Verf. die acylirten β-Naphthole von der Acetyl- bis zur *i*-Valerylverbindung, ferner die Acetyl- und sogar die Formylverbindungen der beiden Eugenole dargestellt. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 301, 95.) *w*

Ueber die Zersetzung von Diazoverbindungen. Ueber die Einwirkung von Orthodiazobenzolsulfonsäure auf Methyl- und Aethylalkohol.

Von E. C. Franklin.

Verf. fasst die hauptsächlichsten Resultate seiner Untersuchung, wie folgt, zusammen: 1. Wenn Orthodiazobenzolsulfonsäure mit Methylalkohol zersetzt wird, so wird nur das Methoxy-Product erhalten. 2. Wenn die Zersetzung der Orthodiazobenzolsulfonsäure mit Aethylalkohol ausgeführt wird, so findet nur die Alkoxy-Reaction statt. 3. Höherer Druck begünstigt die Alkoxy-Reaction. 4. Die Ausbeute an Alkoxyamid ist grösser, wenn die Zersetzung der Diazoverbindung mit dem einfacheren Alkohol ausgeführt wird. 5. Wenn Paramethoxy- oder Paraäthoxybenzolsulfonamid mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, so ist eines der Producte Metadinitrobenzol. Zu gleicher Zeit wird ein Nitrosubstitutionsproduct von Paramethoxybenzolsulfonsäure gebildet. 6. Wenn Metamethoxybenzolsultonamid mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, so wird kein Metadinitrobenzol gebildet. 7. Wenn Orthomethoxybenzolsulfonamid mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, so ist eines der gebildeten Producte Metadinitrobenzol. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 455.) *γ*

p-Amidophenoläthylenäther.

Von W. Kinzel.

p-Nitrophenolnatrium, mit Aethylenbromid und Alkohol unter starkem Druck erhitzt, lieferte *p*-Nitrophenoläthylenäther $(C_6H_4.NO_2.O)_2C_2H_4$. Durch Reduction mittelst Eisenpulver und Essigsäure wurde hieraus der *p*-Amidophenoläthylenäther $(C_6H_4.NH_2.O)_2C_2H_4$ erhalten. Derselbe bildet lange weisse Nadeln, die in Aether, Chloroform und Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich sind. Das Chlorhydrat bildet lange, biegsame, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Das Sulfat $(C_6H_4.NH_2.O)_2C_2H_4.H_2SO_4$ ist in Wasser fast unlöslich, ebenso das Oxalat. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 260.) *s*

Einwirkung von Diisocyanaten auf Amidoverbindungen.

Von H. Lloyd Snape.

In einer früheren Arbeit hat Verf. das Verhalten von Diphenyldiisocyanat gegen Ammoniak und Anilin beschrieben; er hat jetzt dasselbe Cyanat der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen. Die Reaction ist eine analoge: 2 Mol. der Base vereinigen sich direct mit 1 Mol. des Dicyanates:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NCO \\ | \\ C_6H_4.NCO \end{matrix} + 2\,C_6H_5.NH.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH.CO.NH.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C_6H_5. \end{matrix}$$

So entsteht Diphenylendiphenylsemicarbazid. In ähnlicher Weise entsteht 1,2,4-Toluylendiphenylsemicarbazid $CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH.NH.C_6H_5)_2$ aus Toluylendiisocyanat und Phenylhydrazin. Ferner hat Verf. noch folgende Körper dargestellt:

1,2,4-Diphenyltoluylendiharnstoff $CH_3.C_6H_3.(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$ und
1,2,4-Toluylendiharnstoff $CH_3.C_6H_3.(NH.CO.NH_2)_2$.

Ersterer wurde erhalten, wenn eine ätherische Lösung von Toluylendiisocyanat zu Anilin, gelöst in absolutem Aether, hinzugefügt wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt, sind es mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 261°. Der 1,2,4-Toluylendiharnstoff wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von *m*-Toluylendiisocyanat in absolutem Aether. Der entstandene weisse Niederschlag gab beim Umkrystallisiren aus Wasser Büschel von sehr kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 252°. (Chem. News. *1898*. 78, 13.) *γ*

Ueber das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure und gegen Anilin.

Von E. Bamberger und J. Lagutt.

Beim Digeriren von Phenylhydroxylamin mit alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstehen neben anderen Verbindungen *p*-Phenetidin und *o*-Phenetidin. Hierbei ist der Vorgang vielleicht so, dass das Phenylhydroxylamin zunächst esterificirt und das Aethylderivat dann erst zum Phenetidin isomerisirt wird:

$$C_6H_5.NH.OH \qquad C_6H_5.NH.OC_2H_5 \qquad C_6H_4{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}.$$

Bei Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin entsteht u. A. *p*-Amidodiphenylamin:

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH.OH = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Diese Reaction scheint geeignet, auf den in Bezug auf seine einzelnen Phasen noch unaufgeklärten Bildungsmechanismus gewisser Farbstoffe (Anilinschwarz und Indulin) einiges Licht zu werfen *(vergl. das folgende Referat)*. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1500.) *w*

Zur Oxydation des Anilins.

Von E. Bamberger und F. Tschirner.

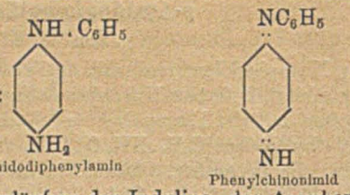
Die bisher erhaltenen zahlreichen Oxydationsproducte des Anilins sind sämmtlich Producte eines mehr oder minder tief greifenden Eingriffs und offenbar Umwandlungsformen einfacherer Stoffe, welche bisher noch nicht isolirt worden sind. Versuche der Verf., den Oxydationsverlauf in neue Bahnen zu lenken, ergeben, dass aus Anilin und unterchloriger Säure neben anderen Körpern *p*-Amidophenol und das aus letzterem bekanntlich mit unterchloriger Säure sich bildende Benzochinonchlorimid $C_6H_4{\ll}^{O}_{NCl}$ entstehen. Hiermit dürfte der Mechanismus der allbekannten Chinonbildung enträthselt sein: Anilin wird zu Benzochinon, indem es die Zwischenstufe des *p*-Amidophenols durchläuft:

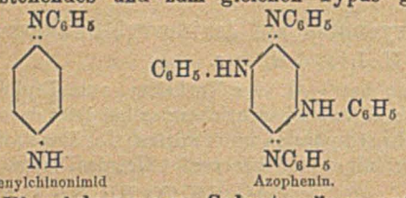
$$C_6H_5NH_2 \qquad C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH} \qquad C_6H_4{\ll}^{O}_{O}.$$

Das Amidophenol ist noch nicht die erste Etappe auf diesem Oxydationswege, sondern, wie die Verf. erweisen, durch Umlagerung aus zunächst erzeugtem β-Phenylhydroxylamin hervorgegangen:

$$C_6H_5.NH_2 \qquad C_6H_5.NH.OH \qquad C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH}.$$

Unter den Producten der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Anilin findet sich weiter *p*-Amidodiphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$. Da nach Bamberger und Lagutt *(siehe vorstehendes Referat)* aus Phenylhydroxylamin und Anilin sich *p*-Amidodiphenylamin bildet, so wird dasselbe in der Weise bei der Oxydation des Anilins entstehen, das sich ein Theil des letzteren zu Phenylhydroxylamin oxydirt, das sich alsdann mit noch unverändertem Anilin vereinigt. Mit der Auffindung des *p*-Amidodiphenylamins dürfte auch die Entstehungsart des aus Anilin mittelst Permanganat erhältlichen

Phenylchinonimids aufgeklärt sein: 

und vermuthlich auch diejenige des Vorläufers der Induline, des Azophenins, welches ja nach O. Fischer und Hepp ein dem Phenylchinonimid nahestehendes und zum gleichen Typus gehöriges Chinonderivat ist. 

. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1522.) *w*

Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromacetanilid.

Von William B. Bentley.

Die vorliegende Arbeit wurde veranlasst durch die den früheren Angaben von Körner, Nölting und Collin widersprechenden Ausführungen von Remmers[7]) über Tribromanilin und Tribromacetanilid. Verf. konnte nun das Tribromacetanilid leicht darstellen, dagegen konnte, obwohl zahlreiche Methoden versucht wurden, kein Nitroderivat von diesem Körper, wie es Remmers beschreibt, erhalten werden. Rauchende Salpetersäure hatte entweder gar keine Wirkung oder erzeugte nur eine ölige Masse, aus welcher nichts Krystallinisches zu gewinnen war. Mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,38) wurden mehrere Producte gebildet: Tetrabrombenzol, ein flüchtiges Oel von reizendem Geruch (wahrscheinlich Dibromdinitromethan), Bromanil, Oxalsäure und wahrscheinlich Pikrinsäure. Wenn die Salpetersäure verdünnt oder in Eisessiglösung angewandt wurde, so waren die Producte dieselben wie mit conc. Salpetersäure, wenn dieselben auch anscheinend in verschiedenen Mengen gebildet wurden. Die einzige von Remmers beschriebene Verbindung, welche wirklich erhalten werden konnte, war daher Tribromacetanilid. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 472.) *y*

Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins.

Von C. L. Jackson und W. Koch.

Die bisher angestellten Versuche, das dem Parabenzochinon isomere Orthochinon darzustellen, sind bekanntlich erfolglos geblieben. Die Verf. haben, um zu dem Körper zu gelangen, das gut getrocknete Bleisalz des Brenzcatechins mit Chloroform gemischt und ungefähr die Hälfte der berechneten Quantität Jod, in Chloroform gelöst, hinzugefügt, wobei unter Abscheidung von Jodblei eine jodfreie, granatrothe Chloroformlösung resultirte. Aus derselben konnte der gelöste Körper bis jetzt noch nicht isolirt werden, wie aber durch Versuche erwiesen wird, enthält sie unzweifelhaft das gesuchte Orthochinon. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1457.) *w*

Ueber das Phlobaphen der Traube.

Von A. Girard und Lindet.

Das Phlobaphen der Traube ist identisch mit dem von Etti aus der Eichenrinde isolirten und als Anhydrid des Tannins aufgefassten Phlobaphen. Zu seiner Isolirung bringt man die Kämme oder Kerne mit Aether bei 35° in Berührung, bis die Flüssigkeit zwei Schichten bildet, decantirt die untere Schicht, verdunstet sie in der Luftleere über Chlorcalcium, fügt Wasser zu dem hinterbliebenen Syrup, wäscht das gefällte Phlobaphen und trocknet es auf einer porösen Platte in der Luftleere über Schwefelsäure. Das Phlobaphen ist ein braunes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter lösliches Pulver, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien, aus denen es durch Säuren wieder gefällt wird. Es giebt mit Eisensalzen eine grüne Färbung, fällt Albumin und Leim, giebt in der Kalischmelze Protocatechusäure und liefert bei der Verbrennung Zahlen, welche annähernd der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ entsprechen. Interessant ist, dass die Summe des Tannin- und des Phlobaphengehaltes in den Kämmen häufig constant ist; eine Abnahme des Tanningehaltes wird compensirt durch eine Zunahme des Phlobaphengehaltes und umgekehrt. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 583.) *w*

Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.

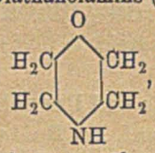
Von L. Staudenmaier.

Das bekannte, in der Behandlung des Graphits mit einer Mischung von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure bestehende Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure gestattet nicht, die Säure in grösserer Menge zu erhalten. Leicht zugänglich wird aber die Graphitsäure durch ein vom Verf. aufgefundenes Verfahren, nach welchem man in eine auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Mischung von 1 l roher conc. Schwefelsäure mit ½ l conc. Salpetersäure 1,4 zunächst 25 g aufgeblähten Graphit und dann allmälich etwa 450 g Kaliumchlorat hinzugiebt. Hat die starke Gasentwickelung nachgelassen, und wird eine Probe des erhaltenen grünen Productes mit Uebermangansäure rein gelb, so giesst man das Ganze in viel Wasser, lässt absitzen, decantirt und behandelt wiederholt mit Wasser. Man löst weiter 7 g Kaliumpermanganat unter Erwärmen in 120 ccm Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure (15 ccm conc. Schwefelsäure, 75 ccm Wasser) und giebt sodann die Lösung zu dem erhaltenen grünen Product. Hierauf erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung, versetzt mit Wasserstoffsuperoxyd, lässt noch einige Zeit unter gelegentlichem Umrühren stehen, wäscht die fertige gelbe Graphitsäure mit verdünnter Salpetersäure 1,28, dann mit Alkohol und Aether und trocknet sie schliesslich. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1481.) *w*

[7]) D. chem. Ges. Ber. *1874.* 7, 351.

Beiträge zur Kenntniss der Morpholinbasen.

Von L. Knorr.

Verf. hatte bereits früher das dem Piperidin überraschend ähnliche innere Anhydrid des Diäthanolamins (d. i. das Dioxyäthylamin von Wurtz $HN\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.OH\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}\right)$, 

, durch Erhitzen des letzteren mit Salzsäure auf 160° in einer zur näheren Charakterisirung unzureichenden Menge erhalten und die Base Morpholin genannt, da sie vermuthlich die Muttersubstanz des Morphins darstellt. Eine bequeme Darstellungsweise des Morpholins besteht darin, dass man eine Lösung des Diäthanolamins in der 5—10-fachen Menge 70-proc. Schwefelsäure ca. 8 Stunden auf 160—170° erhitzt, den Rohrinhalt mit starker Alkalilauge unter Kühlung vorsichtig neutralisirt, dann durch Auflösen von festem Alkali stark alkalisch macht und der Destillation unterwirft. Das Destillat wird mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem hinterbleibenden Hydrochlorat die Base durch starke Natronlauge frei gemacht. Das Morpholin C_4H_9NO ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr hygroskopische Flüssigkeit vom Siedepunkt 128—130°. Es hat einen ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction, ist äusserst leicht flüchtig mit Aether- und Wasserdämpfen und mischt sich mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen. Beim Mischen mit Wasser tritt starke Erwärmung ein. Das Morpholin ist eine starke einsäurige Base. Die wässerige Lösung wirkt auf die Epidermis wie Kalilauge. Selbst verdünnte wässerige Lösungen greifen Glas bei höherer Temperatur stark an. Es zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, seine Dämpfe rauchen an feuchter Luft. Das Morpholin erweist sich ähnlich dem Piperidin als sehr beständig gegen Wasser, Säuren und Basen, selbst bei hohen Temperaturen. Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen sehr gut; das Hydrochlorat $C_4H_9NO.HCl$ ist leicht löslich in Wasser und schmilzt unter vorhergehender Zersetzung bei etwa 174—177°. Das Chloroplatinat $(C_4H_9NO.HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 210° unter stürmischer Zersetzung. — Verf. bespricht weiter eine Reihe von Derivaten des Morpholins, sowie das aus Diäthanolmethylamin gewonnene 1-Methylmorpholin $C_5H_{11}NO$ (Siedep. 115—116°) und das aus Diäthanoläthylamin erhaltene 1-Aethylmorpholin $C_6H_{13}NO$, das bei 138—139° siedet. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 301, 1.) *w*

Corydalin.

Von W. H. Martindale.

Dobbie und Lauder[8]) wollen bei der Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat neben Hemipinsäure eine specifische Corydalinsäure $C_{11}H_5N(OCH_3)_4(COOH)_4$ erhalten haben. Verf. hat die Versuche wiederholt, aber nur Hemipinsäure erhalten, deren Identität mit der durch Oxydation des Berberins, Hydrastins und Narkotins erhaltenen Säure nachgewiesen wurde. (Arch. Pharm. *1898.* 236, 241.) *s*

Ueber Halogeneiweissderivate.

Von F. Blum und W. Vaubel.

Die umfangreiche Untersuchung der Verf. hat zu folgenden interessanten Ergebnissen geführt. Die Eiweissstoffe haben zu den Halogenen eine besondere Affinität, welche sich darin ausspricht, dass Eiweiss, sobald es mit Halogen in Berührung kommt, mit demselben sich umzusetzen beginnt. Hierbei entstehen mit Halogen fest intramolecular substituirte Eiweisskörper (Halogeneiweiss) neben reichlichen Mengen Halogenwasserstoff. Beseitigt man diesen bei der Halogenirung entstehenden Halogenwasserstoff, so wird dadurch das Eiweissmolecül für weitere Substitution durch Halogen zugänglich gemacht, und schliesslich gelangt man bei dieser Halogenirung in dauernd neutraler Lösung zu Halogeneiweissstoffen mit constantem Gehalte an intramolecular gebundenem Halogen, womit Vergleichszahlen für die moleculare Grösse der einzelnen Eiweisskörper, sowie ihrer Derivate gegeben sind. Die Halogenatome treten in einen, mit einer Hydroxylgruppe verbundenen, im Eiweissmolecül enthaltenen Benzolkern ein; nach einigen Beobachtungen vermag das Eiweissmolecül mindestens zwei Halogenatome aufzunehmen. Mit dem Eintritt des Halogens in den Benzolkern ist das Verschwinden des positiven Ausfalls der Millon'schen Reaction verbunden; die Hydroxylgruppe bleibt dabei unverändert. Der Complex des Eiweissmolecüls, welcher die Millon'sche Reaction hervorruft, lässt sich von dem

[8]) Chem.-Ztg. *1894.* 18, 72; Journ. Chem. Soc. *1894.* 65, 57.

schwefelhaltigen Antheil des Molecüls trennen. Beide Theile behalten dabei die hauptsächlichsten Reactionen der Eiweissstoffe, u. A. auch die positive Biuretreaction. Im Eiweissmolecül sind mindestens zwei die Biuretreaction verursachende Gruppen vorhanden; die eine wird durch die Halogenirung unwirksam gemacht, während die andere dabei intact bleibt. Wird das Eiweissmolecül mit Alkalien gespalten, so findet sich jene zweite, die Biuretreaction gebende Gruppe an dem schwefelhaltigen Abspaltungsproduct. (Journ. prakt. Chem. *1898.* 57, 365.) *w*

Ueber das Bindungsvermögen eiweissartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz.

Von St. Bugarszky und L. Liebermann.

Die Verf. haben sich zweier, bei den Versuchen über Salzsäurebindung durch Eiweisskörper bisher noch nicht benutzter Methoden bedient, nämlich 1. der auf Messung der elektromotorischen Kraft und 2. der auf Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gegründeten, welche Methoden auch zur Lösung anderer Fragen benutzt wurden. Die erste Versuchsreihe mit Messung der elektromotorischen Kraft ergab, dass die Salzsäure in wässeriger Lösung von den eiweissartigen Körpern thatsächlich gebunden wird, dass Albumin und Albumose in wässeriger Lösung auch Natriumhydroxyd zu binden vermögen, und dass in wässeriger Lösung eine Bindung von Chlornatrium durch Albumin nicht stattfindet. Was das Bindungsvermögen für Salzsäure anbelangt, so zeigt sich allgemein, dass anfangs die gebundene Salzsäuremenge mit der zugesetzten Eiweiss- bezw. Albumose- und Pepsinmenge proportional wächst, später aber langsamer wird, was auf einen Gleichgewichtszustand hinweist, bei welchem aus der gebildeten neuen Eiweiss-Salzsäureverbindung die Componenten in gewisser Menge wieder regenerirt werden; es zeigt sich weiter, dass endlich bei genügender Menge von eiweissartigen Körpern praktisch eine vollständige Bindung von Salzsäure vorgenommen werden kann, was schon der Fall ist, wenn die Menge der ersteren die der Salzsäure etwa 50 Mal übertrifft. Die zweite Versuchsreihe, kryoskopische Messungen, ergiebt dasselbe Resultat, wie bei der Bestimmung der elektromotorischen Kraft, nämlich dass in wässeriger Lösung die Salzsäure ebenso wie Natriumhydroxyd von eiweissartigen Körpern gebunden wird, während eine Bindung zwischen diesen und Kochsalz nicht stattfindet; es zeigt sich, die Versuche mit Chlornatrium ausgenommen, statt einer weiteren Gefrierpunktserniedrigung durch Zusatz von Eiweissmolecülen, im Gegentheil eine Erhöhung des Gefrierpunktes, was keine andere Deutung zulässt, als die, dass durch Bildung complexer Molecüle die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Molecüle abgenommen hat. Es ergiebt sich weiter, dass, nachdem eine gewisse Menge, nämlich bei Eiweiss 6,4, bei Albumose 4 g, schon zugesetzt ist, bei weiterem Zusatze die Gefrierpunktserniedrigung wieder zunimmt, und zwar genau der Zahl der neu hinzugekommenen Molecüle entsprechend. (Arch. Phys. *1898.* 72, 51.) *ω*

Einige Bemerkungen über eine Arbeit von Dunstan und Henry, betitelt: „Chemische Untersuchung der Bestandtheile des indischen und amerikanischen Podophyllum"[9]). Von F. B. Power. Enthält eine Richtigstellung einiger Irrthümer, namentlich betreffs Priorität. (Chem. News *1898.* 78, 26.)

Ueber die Constitution der Isolauronolsäure und der Camphorsäure. Von G. Blanc. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 533.)

Ueber die gefärbten Verbindungen, welche aus Natriumalkoholaten und Pikrylchlorid erhalten werden. Von C. L. Jackson u. W. F. Boos. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 444.)

Ueber Phenylglutarsäure und ihre Derivate. Von S. Avery und Rosa Bouton. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 509.)

Ueber eine α-Methyl-β-phenylglutarsäure. Von S. Avery und Mary L. Fossler. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 516.)

Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen. Von H. Rupe. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* 301, 55.)

Die Mentholgruppe. Von E. Kremers. (Pharm. Archives *1898.* 1, 107.)

Ueber Azammoniumverbindungen. Von Nietzki und A. Raillard. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1460.)

Untersuchung der Stickstoffverbindungen der Mentholreihe und ihrer Derivate. Von M. Konowalow und W. Ischewsky. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1478.)

Ueber die Methylirung der Indole. Von G. Plancher. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1488.)

Ueber Tetrahydropyron-Verbindungen. Von P. Petrenko-Kritschenko. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1508.)

Das Verhalten der Nitrosoalphyle gegen conc. Schwefelsäure. Von E. Bamberger, H. Büsdorf u. H. Sand. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1513.)

Ueber die Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle. Von J. Kunz. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1528.)

Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von Atropin und Cocain. Von R. Willstätter. Bereits in der „Chemiker-Zeitung"[10]) mitgetheilt. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1534.)

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylirte Piperidinbasen. Von W. Wernick und R. Wolffenstein. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1553.)

[9]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 176. [10]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 513.

Einige Eigenschaften aromatischer *o*-Oxyverbindungen. Von I. Traube. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1566.)

Ueber die aus Chagual-Gummi entstehenden Glykosen (inactive Galaktose und Xylose). Von E. Winterstein. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1571.)

Constitution der Campholensäure und ihrer Derivate. Von L. Bouveault. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 565.)

Einwirkung der Sulfanilsäure auf Chloranil in Gegenwart von Kali. Von H. Imbert und J. Pagès. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 575.)

Studien über das Wachholdertheeröl. Von Cathelineau und Hausser. Bereits in der „Chemiker-Zeitung"[11]) besprochen. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 577.)

Ueber das Wachholdertheeröl. Von P. Adam. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. Sér. 19, 580.)

4. Analytische Chemie.

Prüfung des Chilisalpeters auf Perchlorat.

Von Mennicke.

Verf. hat folgendes Verfahren zur Bestimmung des Chlorates neben Perchlorat ausgearbeitet und an Material von bekannter Zusammensetzung geprüft: a) Der Chilisalpeter wird unter Zusatz von etwas Alkalihydrat oder -carbonat geglüht; die Chlorbestimmung giebt Chlor als Chlorid, Chlorat und Perchlorat. b) 5 g Salpeter werden mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm einer schwachen Essigsäurelösung (ca. 1-proc.) $^1/_2$ Stunde schwach gekocht; im Filtrat Chlor bestimmt, giebt Chlor als Chlorid und Chlorat. c) In der wässerigen Lösung des Chilisalpeters wird Chlor als Chlorid bestimmt. Aus den erhaltenen drei Werthen ergiebt sich die Menge von Chlorid, Chlorat und Perchlorat. Nach dieser Methode wurden in vielen Fällen beachtenswerthe Mengen von Chlorat in Salpetern gefunden. (Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 230.) *ω*

Ein neues Lösungsmittel zur Unterscheidung der Phosphorsäuren in verschiedenen Phosphaten.

Von W. Hoffmeister.

Verf. führt zunächst aus, dass die Citronensäure zur Beurtheilung des Knochenmehles zu verwerfen ist und überhaupt nicht zur Beurtheilung irgend eines anderen Düngstoffes verwendet werden kann als für Thomasschlacke, für welche das Verfahren von Wagner berechnet und festgestellt ist. Verf. versuchte dann, ein geeignetes Mittel zu finden, welches verschieden auf die verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure einwirkt, und es ist ihm gelungen, dasselbe in der Humussäure zu erhalten. Mit der Humussäure zugleich wirken zur Lösung der betreffenden Phosphorsäure in genügender Menge Ammoniak und Kohlensäure ein, indem letztere, nachdem sie gewaschen, längere Zeit in die ammoniakalische Lösung der Humussäure, welche Lösung das Phosphat in steter Bewegung umspült, eingeleitet wird. Das Verfahren, wie es sich als wirksam erwiesen hat, ist folgendes: In einen 2 l-Kolben wird zunächst etwas Sand gebracht, um die Thomasschlacke bequem zertheilen und vermischen zu können. Dann werden 15 g Humussäure in verdünntem Ammoniak gelöst, darauf 5 g Thomasschlacke mit mindestens 1 l Wasser in den Kolben gebracht, umgeschüttelt und nun ein mässig starker Strom gewaschener Kohlensäure eingeleitet, indem das Leitungsrohr bis in den Sand führt und der Kolben öfters umgeschüttelt wird. Die Einleitung dauere nicht unter 12 Tagen, und es erscheint angemesssen, öfters etwas Ammoniak zuzusetzen. Die Flüssigkeit wird dann in einen anderen Kolben gegossen, der Sand einige Male abgewaschen, das Waschwasser der Lösung zugefügt, diese auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt, $^4/_5$ (0,8) im Wasserbade, zum Schlusse mit etwas Salzsäure, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, filtrirt und der Rückstand ausgewaschen, bis das Filtrat ebenfalls ein bestimmtes Volumen, etwa 100 ccm, einnimmt. Diese 100 ccm entsprechen 0,4 g Thomasschlacke, und je nachdem werden zur Bestimmung von Phosphorsäure, Eisen, Kalk 25 oder 50 ccm verwendet. Der Rückstand auf dem Filter enthält etwas Kieselsäure; er wird verascht und gewogen. Aus den angeführten Analysen geht hervor, dass die Humussäure bezw. in Verbindung mit Ammoniak und Kohlensäure die Phosphorsäure in grösster Menge löst, dass die Feinheit eine wesentliche Bedingung ist, dass durch die Humussäure in obiger Combination ein principielles Unterscheidungsmittel für die Phosphorsäuren in verschiedenen Verbindungen gegeben ist. Diese Feinheit wird aber nicht ausgedrückt durch das sog. „Feinmehl", wie es durch den groben Mechanismus des Absiebens erhalten wird, sondern durch die erhöhte Löslichkeit der staubfeinen Theile innerhalb des Feinmehles. — Zum Schlusse hat Verf. noch einige Zahlen angeführt, wie sie bei verschiedenen Dungstoffen durch das combinirte Humussäureverfahren erhalten wurden. (Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 363.) *ω*

Zur Prüfung der Wagner'schen Citratlösung zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von K. Mühle.

Da es bisher an einer Methode fehlte, die richtige Zusammensetzung der fertigen Wagner'schen Citratlösung hinsichtlich des Gehaltes an freier

[11]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 542.

Citronensäure zu controliren, so hat Verf. folgendes Verfahren ausgearbeitet: Die Wagner'sche Lösung wird in entsprechender Verdünnung mit einer titrirtenLösung von Natriumcarbonat gekocht und das übergehende Ammoniak wie üblich bestimmt, der Destillationsrückstand mit titrirter Schwefelsäure im Ueberschusse gekocht und mit Lauge zurücktitrirt. Man bestimmt in einer Operation also die Menge des Ammoniaks und der Citronensäure und kann daraus die Menge der freien Citronensäure berechnen. Die Resultate sind nach angestellten Controlversuchen sehr genau. — Auch die Petermann'sche Citratlösung kann man nach diesem Verfahren auf ihre Zusammensetzung prüfen. (Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 184.) *ω*

Neues Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure auf refractometrischem Wege.

Von Riegler.

Nach dem Verfahren des Verf. fällt man die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat, löst dasselbe in annähernd 4-proc. Essigsäure und bestimmt den Brechungsexponenten n' dieser Lösung, sowie auch den Brechungsexponenten n der verdünnten Essigsäure selbst. Das Gewicht P der Phosphorsäure (als P_2O_5) ergiebt sich sodann aus der Gleichung $P = (n'-n)c$, in der c ein constanter Factor ist. Zur Ermittelung des letzteren versetzt man 100, 50, 25, 10, 5 ccm einer Natriumphosphatlösung mit 0,200 g P_2O_5 auf 100 ccm mit einigen ccm Ammoniakwasser und 10—15 ccm Magnesiamixtur, rührt mit einem Glasstabe, schüttelt, lässt 24 Stunden stehen, sammelt den Niederschlag auf einem gehärteten Filter, wäscht mit Ammoniakwasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, trocknet Filter nebst Niederschlag, giebt beides in einen kleinen Glascylinder, fügt genau 20 ccm der verdünnten Essigsäure hinzu, schliesst den Cylinder und schüttelt bis zur völligen Lösung des Niederschlages. Nach $^1/_2$ Stunde bestimmt man mittelst des Refractometers (von Pulfrich) den Brechungsexponenten n der verdünnten Essigsäure und unmittelbar darauf den Exponenten n' der Lösung des Niederschlages. Aus den so gewonnenen Resultaten ergiebt sich für c der Werth 0,00048, wenn die Werthe n und n' bis zur fünften Decimale ausgedrückt werden und man ihre Differenz als ganze Zahl auffasst. Ist beispielsweise $n' = 1{,}33616$ und $n = 1{,}33508$, $n'-n$ also $= 0{,}00108$, so ist das entsprechende Gewicht von $P_2O_5 = 108 . 0{,}00048 = 0{,}05184$ g. Die Magnesiamixtur bereitet Verf. durch Lösen von 68 g Chlormagnesium und 165 g Chlorammonium in 1 l Wasser und Versetzen mit 260 ccm Ammoniak (0,96). Die Essigsäurelösung enthält 40 ccm Essigsäure auf 1 l Wasser. — Das vorstehende Verfahren kann auf alle in irgend einem Lösungsmittel löslichen Niederschläge ausgedehnt werden, womit das Feld der auf die Refractometrie beruhenden chemischen Analysen wesentlich erweitert wird. (Bul. Soc. Sciinte din Bucuresci *1898.* 7, 172.) *w*

Wasserstoffsuperoxyd in der qualitativen Analyse.

Von P. H. Walker.

Trennung des Titans vom Eisen. Die kalte, schwach saure Lösung der gemischten Sulfate (ca. 150 ccm) wird gemischt mit 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd (etwa 2,5-proc. Lösung) und dann aus einem Tropftrichter unter beständigem Rühren langsam zu einem Gemisch von 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm starkem Ammoniak gegeben. Man filtrirt, wäscht mit kaltem verdünnten Ammoniak, welches etwas Wasserstoffsuperoxyd enthält, löst den Niederschlag auf dem Filter mit einem Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd, behandelt wieder mit einem Ueberschuss an letzterem, fällt wie angegeben und wiederholt dies noch ein drittes Mal. Das Eisenhydroxyd kann sodann gelöst und das Eisen wie üblich bestimmt werden. Die das Titan enthaltenden Filtrate werden eingekocht, wobei sich das Hydrat $Ti(OH)_4$ ausscheidet; man wäscht mit heisser Ammonnitratlösung, glüht und wägt als TiO_2.

Trennung des Urans vom Eisen. Eine schwach saure Lösung der gemischten Salze wird mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd gemischt und dann langsam unter beständigem Rühren in eine Lösung von 5 g Aetznatron in 50 ccm Wasser, gemischt mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd, gegeben. Sodann verdünnt man mit heissem Wasser auf etwa 400 ccm, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. Das Filtrat, welches alles Uran enthält, wird mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht behufs Abscheidung von etwaiger Kieselsäure 1 Stunde lang auf 110° erhitzt, in Salzsäure gelöst, filtrirt, das Uran mit Ammoniak gefällt, mit Ammonnitrat und Ammoniak, schliesslich mit Wasser gewaschen, geglüht und als U_3O_8 gewogen.

Trennung des Zirkons vom Uran. Das je 0,2—0,3 g von U_3O_8 und ZrO_2 enthaltende Gemisch wird mit 6—7 g Natriumbisulfit geschmolzen, die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd gemischt und dann langsam in eine Lösung von 5 g Aetznatron in 50 ccm Wasser und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd eingetragen. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hat sich das Zirkon als sehr schwerer Niederschlag ausgeschieden. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser, löst den Niederschlag durch ein warmes Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd, kocht, fällt mit Ammoniak, wäscht mit Ammonnitratlösung, dann mit Wasser, glüht und wägt als ZrO_2. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 513.) *w*

Fluorwasserstoffsäure zur Bestimmung von Mangan in Eisen und Erzen.

Von A. P. Ford und J. M. Bregowsky.

Das Eisen wird gelöst und das Mangan wie üblich mit Kaliumchlorat gefällt, worauf man einige Tropfen Flusssäure zugiebt, mehrere Minuten kocht, noch etwas Kaliumchlorat zufügt und wieder kocht. Nicht nur filtrirt die Lösung schnell und das feinschlammige Mangandioxyd löst sich leichter in der Ferrosulfatlösung, vielmehr wird auch der graphitische Kohlenstoff nahezu oder völlig oxydirt in Folge Abwesenheit der einhüllenden Kieselsäure. Bei Untersuchung von Erzen wird durch den ersten Zusatz von Kaliumchlorat das Mangan nicht völlig gefällt, und nach der Filtration wird eine zweite und mitunter eine dritte Fällung nöthig. Bei Anwendung von einigen Tropfen Flusssäure ist aber die erste Fällung durch das Chlorat bereits vollständig. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 504.) *w*

Bestimmung von Blei in Legirungen.

Von W. E. Garrigues.

Der Verf. behandelt hauptsächlich Fälle, wo in Legirungen Blei neben viel Zinn vorkommt, und stellt die Bestimmung des Bleies als Sulfat der Chromatmethode gegenüber. Bei der Untersuchung eines Lothes mit 58,80 Proc. Blei verfährt er, wie folgt: 0,5 g desselben wird mit Salpetersäure behandelt, 20 ccm conc. Schwefelsäure hinzugegeben und die Lösung verdampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Die Metazinnsäure geht vollständig in Lösung. Hierauf giebt er 80 ccm kaltes Wasser hinzu, rührt eine Minute um und filtrirt das Bleisulfat im Gooch-Tiegel ab. Gefunden: Blei 59 Proc. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, dann wieder genau mit Schwefelsäure neutralisirt; es fällt ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher nach dem Aufkochen abfiltrirt und geglüht wird. Aus dem Zinnoxyd berechnet sich 41,1 Proc. Zinn. Benutzt man mehr als 80 ccm Wasser, oder lässt man die Flüssigkeit länger in der Wärme stehen, so beginnt Zinn langsam auszufallen. Ist Antimon in grösseren Mengen zugegen, so fällt es mit dem Zinn, auch mit dem Blei, und bleibt theilweise noch im Filtrat. Will man Zinn und Blei in einer Operation entfernen, um dann z. B. in Bronzen Kupfer mit Thiocyanat zu bestimmen, so ist es wesentlich, dass Schwefelsäure nur sehr sparsam zugesetzt wird; die Abscheidung beider bietet dann keine Schwierigkeiten. Der Verf. will sogar bei derselben Operation auch noch Zink als Phosphat bestimmen, nachdem Blei, Zinn, Kupfer ausgefällt ist, wobei ein Waschen mit 3-proc. Schwefelsäure ohne Einfluss auf die Niederschläge sein soll. Bei kleinen Zinkmengen in Bronze soll das angegebene Verfahren jedenfalls sehr zu empfehlen sein. (Eng. and Min. Journ. *1898.* 65, 764.) *nn*

Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser.

Von A. G. Woodman.

Die übliche Bestimmungsart der organischen Stoffe im Wasser gestattet bekanntlich nicht, dieselben ihrer Natur nach zu unterscheiden. Für diesen Zweck empfiehlt Verf., zunächst nach Kubel mit Permanganat und dann, in Anlehnung an Barnes' Verfahren[12]), mit Chromsäure zu arbeiten. Zu 100 ccm Wasser giebt man 8 ccm Schwefelsäure (1:3) und dann etwa 10 ccm $\frac{n}{100}$-Kaliumpermanganat (bei stark gefärbtem Wasser mehr), erhitzt zum Sieden, unterhält das Sieden genau 5 Minuten, lässt 1 Minute hindurch abkühlen, fügt 10 ccm $\frac{n}{100}$-Oxalsäure hinzu und titrirt mit $\frac{n}{100}$-Permanganat bis zur üblichen Rosafärbung. Für das Chromsäureverfahren bereitet man sich durch Lösen von 6,2 g Kaliumbichromat in Wasser, Zufügen von 50 ccm conc. Schwefelsäure und Auffüllen zu 1 l eine Chromsäurelösung und weiter durch Lösen von 18 g krystallisirtem Ferrosulfat in einem Gemische von 100 ccm conc. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser und Auffüllen zu 500 ccm eine Ferrosalzlösung (dieselbe hält sich nur 2—3 Wochen). Man versetzt 50 ccm des Wassers mit 20 ccm reiner Schwefelsäure 1,84, giebt genau 10 ccm der Chromsäurelösung hinzu, schüttelt und erhitzt auf siedendem Wasserbade 1 Stunde, wobei man die Flasche mit einem Uhrglase bedeckt. Hierauf lässt man einige Minuten abkühlen, versetzt mit 10 ccm Ferrosulfatlösung, giesst die Lösung in 500 ccm kaltes Wasser und titrirt mit $\frac{n}{100}$-Permanganat, bis die Ränder der Lösung rosa erscheinen. Gleichzeitig ist ein blinder Versuch mit reinem Wasser anzustellen. Wird für beide Methoden dieselbe Permanganatlösung verwendet, so werden die Resultate als „Sauerstoffverhältniss" ausgedrückt, indem man die nach Kubel verbrauchte Anzahl ccm dividirt durch die Anzahl ccm, welche man für die gleiche Wassermenge nach dem Chromsäureverfahren verbraucht. Dieses Verhältniss ist allgemein kleiner als die Einheit, und zwar liefern nach dem Verf. die torfigen Wässer, welche lediglich pflanzliche organische Stoffe enthalten, ein Verhältniss über 0,600, die Abwässer und mit Abwässer verunreinigten Wässer ein solches unterhalb 0,600. Für ein bestimmtes Wasser bleibt auch bei Aenderung des Gesammtgehaltes an organischen Stoffen das Verhältniss constant, so lange nicht die Natur der organischen Stoffe sich ändert. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 497.) *w*

Ueber einige neue Reactionen zum Nachweise der Aldehyde in Alkoholen.

Von C. Istrati.

Verf. empfiehlt das von Barbet und Jandrier angegebene Ver-

[12]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 112.

fahren[13]), welches er in der Weise ausführt, dass er in einem Reagirglase genau 2 ccm des zu prüfenden Alkohols mit $^1/_5$ ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösung des Reagens versetzt, mischt und dann an der Wandung des unter 45° geneigten Glases genau 1 ccm Schwefelsäure herabfliessen lässt. Ausser den von Barbet und Jandrier angegebenen Phenolen empfiehlt Verf. folgende neue empfindliche Reagentien: Orcin giebt sehr hübsche Reactionen mit Acetaldehyd (gelb) und Furfurol (gelbbraun); mit den übrigen Aldehyden erhält man sehr blassgelbe Färbungen. Phenylhydrazinchlorhydrat giebt mit Formaldehyd grün und dann hellbraun, mit Furfurol grün und mit Benzaldehyd bräunlichroth. Antipyrin liefert mit Formaldehyd und Acetaldehyd keine Reaction; mit allen anderen Aldehyden giebt es eine schwach gelbrosa Färbung. Vanillin giebt braun mit reinem Alkohol; mit Benzaldehyd erhält man eine braungraue Färbung, welche nach Zusatz von Wasser verschwindet, und mit Formaldehyd und Acetaldehyd erhält man einen prächtigen blauen Niederschlag. Codeïn reagirt mit Formaldehyd (gelbviolett) und Acroleïn (grün); in diesem Falle ist ein einziger Tropfen des Reagens, statt $^1/_5$ ccm, zu verwenden. Brucin giebt, wenn auch nicht sofort, mit Benzaldehyd eine violette Färbung (die Reaction ist noch deutlich für 1 : 100 000). Morphinchlorhydrat färbt sich mit Formaldehyd violett und mit Methylal heliotrop. *o*-Monochlorphenol giebt mit Formaldehyd und Acetaldehyd ein hübsches Rosa und mit Furfurol ein schönes Violett. *o*-Naphthoësäure reagirt mit Formaldehyd (gelbbraun), mit Valeraldehyd (gelb nach $^1/_2$ Stunde) und mit Acroleïn (schön gelb mit grüner Fluorescenz). Protogallussäure giebt mit Formaldehyd und Methylal gelbgrüne Färbungen, welche auf Wasserzusatz verschwinden. (Bul. Soc. Sciinte din Bucuresci *1898*. 7, 163.) *w*

Neue Reaction zur Erkennung des Acetons und der aliphatischen Amine.

Von E. Rimini.

Wird eine 10-proc. Acetonlösung mit Aethylendiamin (auch mit Isoputrescin) und einigen Tropfen Natriumprussidlösung versetzt, so erscheint eine rothviolette Färbung. Noch besser erfolgt die Reaction, wenn, anstatt eines Diamins, ein Monoamin (wie Monomethyl-, Monoäthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Allylamin) oder das entsprechende Chlorhydrat verwendet wird, indem eine fuchsinrothe Färbung erscheint, die beim Stehen allmälich an Stärke zunimmt, einige Stunden dauert und nach Zufügen einiger Tropfen Essigsäure in tiefes Violett übergeht. Anilin, Phenylhydrazin, alle secundären aliphatischen Amine geben diese Reaction nicht; nur verhalten sich dieselben wie Alkalien und geben eine orangebraune, leicht verschwindende Farbe (Legal'sche Reaction). Ein gleiches negatives Verhalten zeigen Aldehyde oder Ketone (die Aldehyde der Ameisen-, Essig-, Isobutter-, Benzoë-, Salicyl-, Anis-, Cinnamylsäuren, Furfurol, Glukose, Acetophenon, Benzophenon, Acetessigsäureäther, Camphor, Fenchon, Tanaceton wurden untersucht). Die Empfindlichkeit geht bis zu Lösungen, die $^1/_{1000}$ Aceton enthalten. Die Reaction kann benutzt werden für directe Untersuchung des Harnes auf Aceton. Da die Reaction nur den primären Aminen eigen ist, so kann dieselbe benutzt werden, um diese zu erkennen und auch von den secundären und tertiären zu unterscheiden. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. *1898*. 1, 193.) ζ

Die quantitative Trennung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin und das Vorkommen der Pentosane in diesen.

Von W. Hoffmeister.

Das erste Lösungsmittel, welches die am leichtesten zugänglichen Formen der Hemicellulose und Cellulose aufnimmt, sofern sie nicht von den incrustirenden Substanzen unlöslich gehalten werden, ist die 5-proc. Natronlauge, das zweite Lösungsmittel Schweitzer's Reagens, dessen beste Darstellung Verf. beschreibt. Nach genau ausgeführter Vorschrift hat Verf. eine Reihe von Pflanzenstoffen behandelt, die Hemicellulosen und Cellulosen aus ihren Lösungen und die incrustirenden Substanzen gewonnen, sowie nach Tollens die Pentosane bestimmt. Die quantitative Untersuchung der Sonnenblumensamen ergab folgende Zahlen: 150 g der ursprünglichen, aber trocknen Schalen ergaben nach der Extraction mit Aether, verdünnter Säure und Ammoniak 102,2 g Rückstand = 68,1 Proc., an Natronlauge 4,18 g = 2,78 Proc. Hemicellulose, an Schweitzer's Reagens 10,08 = 6,7 Proc. Cellulose, unlöslicher Rest (Lignin) 85 g = 56,7 Proc. Lignin. In der Hemicellulose wurden gefunden: 1 g Hemicellulose (Natronlaugeextract) = 0,814 Pentosan = 81,4 Proc., in der Cellulose (Schweitzer's Reagens) 2 g Cellulose = 1,090 Pentosan = 54,5 Proc. Es bestehen also die mit beiden Lösungsmitteln erhaltenen Kohlenhydrate zum bei Weitem grössten Theile aus Pentosan. Die Pentosane lösen sich leichter in Natronlauge als die Hexosane, das relative Verhältniss der Löslichkeit in den schwächeren Graden derselben verschiebt sich zu Gunsten der Pentosane; auch die bis dahin in Natronlauge gar nicht lösliche, aber lediglich durch Auflösen und Wiedergewinnen in und aus Schweitzer's Reagens zum Theil in Natronlauge löslich gewordene Cellulose reichert sich an Pentosan an. Die Behandlung der Cellulose-Körper des Lignins mit Dämpfen von verdünntem Ammoniak ergab, dass die Cellulose sehr langsam bei der Behandlung mit Ammoniak in löslichere Formen übergeht und sich zuletzt löst. Durch Auflösung der Cellulose in Schweitzer's Reagens werden stets Antheile derselben nach Wiedergewinnung in reinem trocknen Zustande in Natronlauge löslich, und allmälich durch wiederholtes Auflösen geht sämmtliche Cellulose in diese lösliche Form über, aus der sich wieder Antheile gewinnen lassen, welche schon in verdünnteren Graden der Natronlauge löslich sind. Verf. schliesst aus diesen Beobachtungen, dass bei der etwaigen Beurtheilung der Verdaulichkeit dieser Kohlenhydrate nicht ohne Weiteres die Pentosane als leicht verdaulich angesprochen werden können. Man wird Mittel finden müssen, die Pentosane und Hexosane in den Pflanzenstoffen nach ihrer Löslichkeit bezw. Verdaulichkeit, und zwar beide, beurtheilen zu können. Zum Schlusse hat Verf. diese Untersuchungsmethode angewendet auf Klee während seiner Entwicklungszeit in wöchentlichen Ernten, er fand, dass die Zunahme des Gehaltes sowohl an Cellulose als an Lignin während der Vegetationszeit bei Klee im ersten und zweiten Vegetationsjahre erheblich ist. (Landw. Versuchsst. *1898*. 50, 347.) ω

Ueber die Bestimmung der Aepfelsäure in den Trauben. Von A. Girard und Lindet. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 585.)

Ueber Drown's Verfahren zur Bestimmung des Siliciums im Stahl. Von G. Auchy. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 547.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber Praeservalin.

Von P. Biginelli.

Die zum Aufbewahren einiger Nahrungsmittel (z. B. Butter) im Handel unter dem Namen Praeservalin eingeführte krystallinische Substanz hat folgende Zusammensetzung: Kochsalz 9,98, Salpeter 24,60, Borax 34,56, freie Borsäure 32,20. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. *1898*. 1, 197.) ζ

Ein Beitrag zur Erkennung von Obstwein.

Von K. Portele.

Da der Nachweis eines Obstweinzusatzes zu Traubenwein sehr schwierig ist, so führt Verf. folgendes Verfahren an, das unter Umständen einen solchen Nachweis sicher gestattet. Die Aepfel und Birnen enthalten in unreifem Zustande ganz beträchtliche Mengen von Stärke, und es wird daher bei der Obstweinbereitung in der gebildeten Hefe zumeist Stärke enthalten sein. Verf. fand z. B. sogar in dem Geläger eines St. Micheler Apfelweines, welches sich nach erfolgtem ersten Abstich von der Hefe absetzte, noch Stärke. Es dürfte daher nicht als ausgeschlossen anzusehen sein, dass sich unter Umständen im Geläger solcher mit Obstweinen versetzten Weine noch Stärke nachweisen lässt. Da die in der Apfel- und Birnweinhefe nachweisbaren Stärkekörner ganz charakteristische Formen besitzen, so kann man auf diese Weise unter Umständen den Zusatz von Obstwein zu Traubenwein sicher nachweisen. Wenn sich daher bei der Untersuchung von Weinen Verdachtsgründe ergeben, welche es möglich erscheinen lassen, dass ein Verschnitt von Obstwein mit Traubenwein zur Beurtheilung vorliegt, so ist entschieden zu empfehlen, in solchen Fällen sich vom Geläger des fraglichen Weines eine Probe zu verschaffen und dieselbe auf Stärke zu prüfen. (Ztschr. landw. Versuchsw. Oesterr. *1898*. 1, 241.) ω

Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.

Von W. Bersch.

Um den Milchschmutz zu bestimmen, schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: Von der zu untersuchenden Milch wird nach gutem Durchmischen 1 l abgemessen und in ein hohes, reichlich $1^1/_2$ l fassendes Becherglas, dessen Durchmesser ungefähr 7 cm beträgt, gebracht, das Becherglas mit Wasser vollgefüllt und mit Hülfe eines Glasstabes umgerührt. Um das Gerinnen der Milch zu verhindern, setzt man der Milch 10—12 Tropfen Formalinlösung zu. Nach 24-stünd. Stehen sind alle Schmutzpartikelchen zu Boden gesunken, und die überstehende Milch kann vorsichtig abgehebert werden. Hierauf füllt man das Becherglas wieder mit destillirtem Wasser und hebert nach dem Absitzen des Schmutzes wieder ab. Selbst bei sehr fettreicher Milch gelingt es auf diese Weise, durch 8—10-maliges Erneuern des Wassers alle Bestandtheile der Milch wegzuschaffen und den Rest zu filtriren. Verf. bediente sich der Saugpumpe und der Witt'schen Filter, die auf eine in einem Trichter eingelegte, durchlochte Porzellanplatte in solcher Weise gelegt werden, dass der Rand der Scheibe sich innig an die Trichterwandung anschmiegt. Ist aller Schmutz auf das Filter gebracht, so wäscht man nochmals mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether aus und trocknet das Filter; war dasselbe vorher bei 100° getrocknet und gewogen, so kann man das Gewicht des Schmutzes leicht bestimmen. (Ztschr. landwirthschaftl. Versuchsw. Oesterr. *1898*. 1, 245.) ω

Eine Methode zur Unterscheidung von pasteurisirter und nicht pasteurisirter Milch.

Von V. Storch.

Nachdem in Dänemark in einem Gesetzesvorschlage zur Bekämpfung der Tuberkulose die Bestimmung mit aufgenommen ist, dass es den Genossenschaftsmolkereien untersagt sein soll, Magermilch oder Buttermilch abzuliefern, die nicht bis zu einer Temperatur von mindestens 68° R.

[13]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 275.

erwärmt worden ist, kam es darauf an, ein Mittel zu finden, um auf chemischem Wege feststellen zu können, ob eine solche Erwärmung der Milch wirklich stattgefunden hat. Verf. stellte daher eingehende Untersuchungen über diese Frage an und fand als einen sehr geeigneten Stoff das Paraphenylendiamin. Dieses ruft bei den verschiedenen Producten der Milch, nämlich bei Rahm, Magermilch und Molke und bei dieser selbst eine verschiedene Färbung hervor. — Zur Vornahme der Probe ist erforderlich: 1. Eine Auflösung von Paraphenylendiamin in Wasser; 2. eine Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd; 3. ein Reagensglas. Um die Lösung des Paraphenylendiamins herzustellen, werden 50 g in warmem Wasser gelöst und die Lösung durch ein Papierfilter filtrirt, worauf dieselbe in ein Tropfgläschen von braunem Glase gefüllt wird. Die Lösung muss an einem kühlen Orte aufbewahrt werden; sie nimmt nach und nach eine dunklere Färbung an und wird in demselben Maasse weniger brauchbar, bis sie nach 2 Monaten nicht mehr zu verwenden ist. Eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (1-proc.) wird mit einem 5-fachen Volumen Wasser verdünnt und etwas Schwefelsäure (1 ccm conc. Schwefelsäure zu 1 l) hinzugefügt und ebenfalls in einer braunen Flasche aufbewahrt. Von der zu prüfenden Milch, Rahm oder Molke, wird nun ein Theelöffel voll in ein Reagensglas gebracht, ein Tropfen der Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen der Paraphenylendiaminlösung hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Wenn die Milch etc. sofort stark gefärbt erscheint (Milch oder Rahm indigoblau, Molke violett-rothbraun), so ist sie nicht auf 78° C. bezw. überhaupt nicht erwärmt worden. Wird die Milch deutlich entweder sofort oder nach $^1/_2$ Minute blaugrau gefärbt, so ist sie auf 79—80° C. erwärmt worden. Wenn die Milch ihre weisse Farbe beibehält oder nur einen äusserst schwachen violett-rothen Farbenton annimmt, so ist sie auf mehr als 80° C. erwärmt worden. Von saurer Buttermilch wird ebenfalls ein Theelöffel voll genommen, zur Neutralisirung ein halber Theelöffel voll klares Kalkwasser hinzugefügt und nach dem Umschütteln 2 Tropfen Paraphenylendiaminlösung und 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung. Wenn die Mischung eine blaue Farbe annimmt, so ist der Rahm, aus dem die Buttermilch stammt, nicht bis 80° C. erwärmt worden; tritt keine Färbung auf, so hat die betr. Erwärmung stattgefunden. Von Butter werden ungefähr 25 g in einem Becherglase zum Schmelzen gebracht, darauf wird das klare Butterfett von dem ausgeschiedenen milchweissen Rückstande abgeschüttet und der letztere mit einem gleich grossen Volumen Wasser gemischt und mit Wasserstoffsuperoxyd etc. behandelt. Wird die Flüssigkeit sofort blau, so ist der Rahm, aus dem die Butter bereitet wurde, nicht bis 80° erwärmt worden. (Milch-Ztg. *1898.* 27, 374.) ω

Prüfung der Milch auf Nitrate.

Von Ed. Ackermann.

Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu prüfen, inwiefern der Nachweis der Nitrate in der Milch für die polizeiliche Ueberwachung des Milchhandels von Werth sein kann. Verf. untersuchte bis jetzt mehr als 700 Milchmuster, darunter 55 authentische Stallproben. Noch nie fand er in einer Stallprobenmilch Nitrate, selbst nicht in solchen Fällen, wo die Kühe seit Jahren mit stark nitrathaltigem Wasser getränkt wurden. Zu den Versuchen diente die Möslinger'sche Methode[14]) mit einigen kleinen Modificationen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1898.* 36, 285.) s

Nachweis von Rohrzucker in Milch.

Von Cayaux.

10 ccm Milch werden in einer Porzellanschale mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm Salzsäure gemischt und die Mischung über kleiner Flamme etwa 5 Minuten gekocht. Ist Rohrzucker zugegen, so wird die Flüssigkeit, mitunter auch die Wand der Schale rosa gefärbt. 10 ccm Milch genügen, um die dort — in Niederländisch-Indien — übliche Fälschung mit condensirter Milch nachzuweisen. Die Angabe Elsner's[15]), dass Sulfate in der Milchasche nicht vorhanden seien, hat Verf. für Indien nicht bestätigt gefunden. — Das spec. Gewicht der Milch einheimischer Kühe fand Verf. im Durchschnitt bei 27° zu 1,028. Die Analyse ergab: Fett 4,55, Eiweiss 3,60, Milchzucker 4,6, Asche 0,8 Proc. (Pharm. Central-H. *1898.* 39, 503.) s

Zur Erkennung des Pferdefleisches.

Von G. Cugini.

Nach Courtoy und Coremans[16]) werden 50 g des verdächtigen, fein zerhackten Fleisches $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit 200 ccm Wasser gekocht. Wird nun ein Theil der erhaltenen filtrirten Brühe in einem Glasrohre mit einigen Tropfen einer Jodlösung (1 Th. Jod und 4 Th. Jodkalium mit 100 Th. Wasser) versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, welche bei 80° verschwindet und nach dem Erkalten wieder erscheint. — Die Reaction ist von der Anwesenheit des Glykogens im Pferdefleische abhängig. Verf. findet nun aber, dass auch bei sorgfältiger Ausführung der angegebenen Methode keine Färbung auftritt, weil, wegen der von dem raschen Erwärmen verursachten Gerinnung der Proteïnsubstanzen, das Glykogen in denselben eingeschlossen bleibt und nicht in Lösung geht. Für einen guten Erfolg soll man daher der Erwärmung eine mehrstündige Maceration mit kaltem Wasser vorangehen lassen. Es genügt dann ein Tropfen der Jodlösung, um auch einer bedeutenden Menge der filtrirten Flüssigkeit eine starke rothbraune Farbe zu ertheilen. Verf. verschärft die Untersuchung, wie folgt: Das zerhackte Fleisch (aus dem das Fett möglichst entfernt ist) wird 12 Stunden in kaltem Wasser macerirt, die Flüssigkeit abgegossen oder filtrirt, dann mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bildet sich ein reichlicher, weisser oder röthlicher Absatz. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und endlich mit kochendem Wasser behandelt. Stammte das Fleisch ganz oder zum Theil von einem Pferde, so giebt die Lösung sehr scharf die genannte Glykogenreaction. Schweinefleisch und Rindfleisch enthalten kein Glykogen und geben die genannte Reaction nicht. (Staz. speriment. agrar. ital. *1898.* 31, 139.) ζ

[14]) König, Nahrungs- und Genussmittel. 3. Aufl. 2 Bd. S. 276.
[15]) Elsner, Praxis des Chemikers.
[16]) Pharm. Centralbl. *1893.* 14, 557.

Nachweis von Dextrin, Gelatine und Gummi in getrocknetem Eiweiss. Von A. Bonnema. (Pharm. Central-H. N. F. *1898.* 39, 505.)

6. Agricultur-Chemie.

Kalkgehalt des Bodens und die Nitrification.

Von F. Polzeninsz.

Um die Frage zu entscheiden, ob der im Boden nicht in Form von Carbonat enthaltene Kalk ausreicht, um die nöthigen Veränderungen in ihm zu veranlassen oder nicht, stellte Verf. Versuche an, die vorläufig den Einfluss des kohlensauren Kalkes und anderer, sich im Boden nicht in Form von Carbonat befindender Kalkverbindungen auf die sich im Boden abspielenden Nitrificationsprocesse feststellen sollten. Dieselben ergaben, dass bei Anwendung von Stickstoffdüngung in Form von organischen Verbindungen es weniger darauf ankommt, ob der im Boden enthaltene Kalk in Form von Carbonat oder in anderer Form vorhanden ist; dagegen muss bei Anwendung von Ammoniumsulfat darauf geachtet werden, dass der Boden wenigstens einen Theil seines Kalkes in Form von Carbonat enthalte, da ein Kalkgehalt, der sogar die Menge von 0,3 Proc. CaO weit übertrifft, aber in anderer Form als Carbonat, zur Nitrification des Ammoniumsulfates nicht ausreicht. Bei Anwendung von Knochenmehl genügte der im Boden enthaltene Kalk zur Nitrification des Knochenmehlstickstoffes, und der Zusatz von Calciumcarbonat hatte auf die Nitrification nur einen unbedeutenden Einfluss. Ganz andere Resultate gaben die Versuche mit Ammoniumsulfat; während die Mengen des nitrificirten Stickstoffs ohne Zusatz von Kalk 0—19 Proc. der zugesetzten Stickstoffmenge betrugen, stiegen die Mengen desselben in den Versuchen mit kohlensaurem Kalk bis auf 76 Proc. Aus diesen Resultaten ergiebt sich auch, dass man sich bei der chemischen Bodenanalyse mit der Bestimmung des Kalkes in der salzsauren Lösung nicht begnügen darf, sondern auch die Menge Kohlensäure ermitteln muss, um aus derselben die Menge des im Boden enthaltenen Calciumcarbonates zu berechnen. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Oesterr. *1898.* 1, 235.) ω

Ueber einige kalireiche Erdarten.

Von A. Bornträger und G. Paris.

Die Verf. untersuchten mehrere Erdarten vulcanischer Herkunft aus der Umgegend des Vesuvs, denen ein grosser Theil des Kaliums durch heisse Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 entzogen werden konnte. Die Analyse der 4 Erdarten ergab Folgendes:

	1. Proc.	2. Proc.	3. Proc.	4. Proc.
Carbonate	wenig	wenig	wenig	—
In HCl unlösl. Rückstand bei 110° getrocknet	66,38	65,53	64,80	—
Gesammtstickstoff	0,0252	0,3934	1,00	0,33
Humus	wenig	zieml. viel	wenig	2,86
In der salzsauren Lösung waren auf 100 Th. Erde bezogen: Sulfate	Spuren	Spuren	wenig	—
Eisen	viel	viel	viel	—
Phosphorsäure	0,417	0,303	0,684	0,350
Kalk	viel	viel	zieml. viel	8,11
Magnesia	wenig	wenig	„	—
Kali	4,234	4,379	5,050	2,710

(Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 343.) ω

Untersuchungen über den Einfluss der Culturgewächse und der Dungstoffe auf den Stickstoffgehalt des Bodens.

Von C. F. A. Tuxen.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass der Stickstoffgehalt des Grasbodens nach 22 Jahren bedeutend höher ist, als der des Gersten- und Wechselwirthschaftsbodens. Der Graswuchs wirkt schonend und bewachend auf den Stickstoffvorrath des Bodens und zwar in höherem Grade als irgend eine andere Culturpflanze. Der Wechselwirthschaftsboden enthält nach 22 Jahren um ca. 900 kg Stickstoff pro 1 ha mehr als der Gerstenboden, gleichgültig, ob der Boden gedüngt ist oder nicht. Der Ammoniakdünger ist nicht im Stande gewesen, den Stickstoffvorrath des Bodens in nennenswerthem Grade zu vermehren; dagegen hat der Stalldünger den Boden um ca. 1000 kg Stickstoff pro 1 ha bereichert. Dies beweist, welche grosse Bedeutung der Stalldünger und der Gründünger bei der andauernden Versorgung des Bodens mit Stickstoff hat. (Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 335.) ω

Die relative Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber dem Säuregehalte in Böden. Von Walter Maxwell. (Landw. Versuchsstat. *1898.* 50, 326.)

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