

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 20. August 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 67.)

No. 19. Jahrgang XXVIII.

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

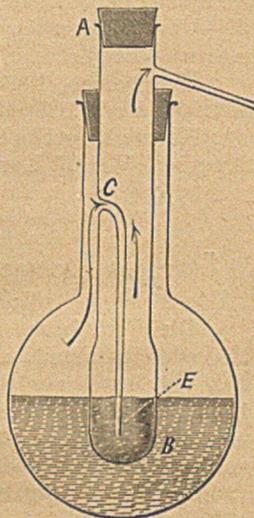
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Kleiner Laboratoriumsapparat für Dampfdestillation.

Von Emm. Pozzi-Escot.

Verf. nimmt ein Glasrohr AB von 14–18 mm Durchmesser, das bei A offen und bei B zu einer kolbenartigen Erweiterung aufgeblasen ist, die etwa 20–30 ccm faßt. Dieser Apparat muß sich in den Hals eines gewöhnlichen Kolbens von 1 l Inhalt einschließen lassen. Das Rohr AB muß etwa 300 mm lang sein. Etwa 180 mm von B ab schmilzt man im Inneren des Rohres eine Röhre CE an. Das offene Ende E steht 4,5 mm vom Boden des Rohres AB ab. Bei A schmilzt man, von oben in einer Entfernung von 18–20 mm, eine Röhre wie bei Rektifizierkolben an. Zur Dampfdestillation bringt man die mit Dampf überzutreibende Flüssigkeit in B , setzt auf AB einen Kühler auf und bringt alles in einen Glaskolben, wie die Figur zeigt. In dem äußeren Kolben befindet sich die Flüssigkeit, deren Dämpfe zum Übertreiben der in B befindlichen Flüssigkeit dienen sollen. Die durch Erhitzen des Kolbens über einer Gasflamme erzeugten Dämpfe finden keinen anderen Ausweg als die kleine Röhre CE und kommen so in die bei B befindliche Flüssigkeit, die sich ebenfalls im Kochen befindet, steigen im Rohr AB hoch und kondensieren sich im Kühler, indem sie die so gewünschte Fortführung der in B befindlichen Flüssigkeit bewirken. Der Apparat wirkt also automatisch und bedarf keiner Überwachung. Dem Verf. dient der Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure besonders in Weinen und gegorenen Getränken. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 932.)



Über die katalytische Wirkung von Metallchloriden.

Von Heinrich Goldschmidt und Halfdan Larsen.

Nitrobenzol wird durch freies Chlor so gut wie gar nicht angegriffen, bei Anwesenheit von Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid jedoch wird es zu m -Nitrochlorbenzol chloriert. Da die Chlorierungsgeschwindigkeit auch bei Anwesenheit eines Chlorüberträgers bei Zimmertemperatur äußerst langsam verläuft und auch bei 50°, der Temperatur, bei welcher die Versuche angestellt wurden, die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr mäßige ist, ließ sich die Einwirkungsgeschwindigkeit bequem messend verfolgen. Es zeigte sich, daß sie nach der bekannten Formel für Reaktionen erster Ordnung verläuft, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des angewandten Katalysators direkt proportional ist. Bei Anwendung gleicher Konzentrationen der Katalysatoren geht die Chlorierung des Nitrobenzols mit Aluminiumchlorid 31 mal schneller als mit Zinntetrachlorid. Eisenchlorid wirkt noch beträchtlich schneller ein. Antimonpentachlorid wirkt nur langsam als Chlorüberträger, bei Anwesenheit von Arsenichlorid und Phosphorpentachlorid konnte überhaupt keine Einwirkung beobachtet werden. — Friedel und Crafts haben gefunden, daß aromatische Kohlenwasserstoffe mit organischen Chloriden unter Salzsäureabspaltung reagieren können, wenn Aluminiumchlorid zugegen ist, also etwa $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$. Dabei wird das Aluminiumchlorid in seiner Konzentration nicht verändert und ist daher als Katalysator anzusehen. Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Aluminiumchlorids festzustellen, war es notwendig, eine Kombination zu finden, in der der zeitliche Verlauf der Reaktion analytisch verfolgbar war, und in der man es von Anfang an mit einem homogenen Systeme zu tun hatte. Als passende Kombination erwies sich eine verdünnte Lösung von Benzylchlorid in Anisol, in dem auch das Aluminiumchlorid löslich ist. Der unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids verlaufende Prozeß wird durch die Gleichung ausgedrückt: $CH_3OC_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = CH_3OC_6H_4CH_2C_6H_5 + HCl$. Die Reaktion ist wieder eine solche erster Ordnung, auch zeigt sich die gleiche Proportionalität zwischen den Konzentrationen des Aluminiumchlorids und den Werten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wie sie bei der Chlorierung bei Anwesen-

heit von Metallchloriden beobachtet wurde. Eine Temperaturdifferenz von 10° hat nicht ganz eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 424.)

Über die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit.

Von D. Gardner und D. Gerassinoff.

Die elektrische Leitfähigkeit bietet kein Maß der Löslichkeit von schwer löslichen Salzen mehr, wenn diese wie Baryumcarbonat in reinem Wasser merklich hydrolysiert sind. Baryumcarbonat dissoziiert sich in wässriger Lösung nach der Gleichung: $BaCO_3 = Ba^{++} + CO_3^{--}$. Die CO_3^{--} -Ionen wirken auf das Wasser in folgender Weise: $CO_3^{--} + H_2O = OH' + HCO_3'$. Diese hydrolytische Spaltung kann man nach dem Massenwirkungsgesetze zurückdrängen, indem man die OH' -Ionenkonzentration erhöht. In Natronlauge als Lösungsmittel z. B. muß die Hydrolyse vollkommen verschwinden. In geringer Abweichung von Kohlrausch, der die Leitfähigkeit einer gesättigten Baryumcarbonatlösung in reinem Wasser zu $25,5 \cdot 10^{-6}$ gefunden hat, erhalten die Verf. den Wert $28,6 \cdot 10^{-6}$. Fügten die Verf. zunehmende Mengen von Natronlauge hinzu, deren bekannte Leitfähigkeit naturgemäß in Abrechnung gebracht wurde, so sank die Leitfähigkeit für Baryumcarbonat allmählich auf den Wert $6,7 \cdot 10^{-6}$. Ein größerer Überschuß von Natronlauge änderte diesen Wert nicht mehr wesentlich. Die Verf. glauben also, auf diese Weise Zahlen erhalten zu haben, die von dem Einflusse der Hydrolyse befreit sind. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 359.)

Aus der Arbeit geht nicht hervor, ob die Verf. berücksichtigt haben, daß durch die aussalzende Wirkung der Natronlauge die Löslichkeit des Baryumcarbonates, besonders wenn die Natronlauge Spuren von Carbonat enthielt, möglicherweise zurückgedrängt wird.

Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren.

Von Fr. Fichter und Alfred Pfister.

Die Verf. zeigen durch eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten strukturisomeren Säuren, daß der Dissoziationskoeffizient der $\beta\gamma$ -Säuren immer wesentlich höher liegt als derjenige der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, so daß also hier tatsächlich ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegt, das aber nichts zu tun hat mit der Ringnatur der Säuren, sondern nur handelt von der relativen Stellung der doppelten Bindung und dem Carboxyl und für fette und cyclische Säuren gilt. Ausnahmslos zeigen also die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren die höchsten Dissoziationskoeffizienten, die in der Reihe der Pentensäuren mehr als doppelt, in der Reihe der α -Methylpentensäuren dreimal so groß sind wie die entsprechenden Zahlen bei den $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren. Ausnahmslos beobachtet man ferner, daß die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren nur wenig stärker sind als die entsprechenden gesättigten Säuren: ja die $\alpha\beta$ -Pentensäure ist sogar nach den von den Verf. ausgeführten Messungen etwas schwächer als die normale Valeriansäure. In allen sonst bekannten Fällen bewirkt der Eintritt eines negativ wirkenden Substituenten an das α -Kohlenstoffatom einer Säure ein ganz bedeutendes Anwachsen des Dissoziationskoeffizienten. Aus allen diesen Leitfähigkeitsmessungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren schwächer sind, als sie nach den sonstigen Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung und über den Einfluß der α -Substituenten auf die Affinitätskonstanten der Säuren sein sollten. Diese Regel scheint so allgemein zu sein, die höheren Werte der Dissoziationskonstanten der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren gegenüber denjenigen der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren sich so überall zu bestätigen, daß derartige Leitfähigkeitsmessungen sogar diagnostisch verwertbar sind, aber gerade im umgekehrten Sinne, wie es z. B. Bethmann¹⁾ getan hat. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 201.)

Über den Siedepunkt des Naphthalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers.

Von Adrien Jaquerod und Eugene Wassmer.

Wenn man einen Apparat auf einer ganz bestimmten, konstanten Temperatur erhalten will, so verwendet man häufig Kästen, die durch den Dampf einer reinen, unter bekanntem Drucke siedenden Flüssigkeit geheizt werden. Da die hierfür bislang gewöhnlich verwendeten Stoffe

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1890. 6, 311.

teils nicht leicht ganz rein zu erhalten, teils auch nicht genügend beständig sind, schlagen die Verf. für das Temperaturintervall 190—308° das Naphthalin, das Diphenyl und das Benzophenon vor, die den besonderen Vorzug aufweisen, hervorragend beständig zu sein, und sich leicht durch Kristallisation aus Alkohol reinigen lassen. Die Verf. haben nun die Siedepunkte der genannten Verbindungen (deren Schmelzpunkte folgende waren: Naphthalin 80,05°, Diphenyl 69,0°, Benzophenon 47,8°) unter verschiedenen, zwischen 250 und 800 mm Quecksilber liegenden Drucken festgestellt, und zwar mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers mit konstantem Volumen, das sorgfältig kalibriert und sehr genau geprüft war. Die beobachteten Siedepunkte sind in einer Tabelle zusammengestellt; für 760 mm Druck sind diese: Naphthalin 217,68°, Diphenyl 254,93°, Benzophenon 305,44°. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2531.) β

Stereochemische Notizen.

Von W. Meyerhoffer.

Die vorliegenden Mitteilungen betreffen die Pasteursche Spaltungsmethode mittels aktiver Verbindungen und weiter die Löslichkeit eines Tartrates, verglichen mit der des Racemates. Die erhaltenen Ergebnisse faßt Verf., wie folgt, zusammen: Ein partiell racemisches Salz hat — wie jedes andere Doppelsalz — 3 Temperaturintervalle: Das Einzelsalz-, das Umwandlungs- und das Doppelsalzintervall. Nur in den ersten beiden ist eine Spaltung durch fraktionierte Kristallisation nach der Pasteurschen Methode möglich. Die Tension des stabilen oder labilen Tartratgemisches ist doppelt so groß wie die des Einzeltartrates. Die Tension des stabilen Racemates kann kleiner oder höchstens doppelt so groß sein, die des labilen Racemates ist mehr als doppelt so groß als die des Tartrates. Geht man von den Tensionen auf die Löslichkeiten über, so repräsentiert namentlich bei einem indifferenten Lösungsmittel das Tensionsbild auch das Löslichkeitsbild; letzteres erscheint jedoch insbesondere dort stark verschoben, wo im Schoße des Lösungsmittels eine Änderung des Molekularzustandes der gelösten Stereoisomeren eintrat. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2604.) β

Thermochromie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrides. (4. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

Von Hans Stobbe.

Das in der 3. Abhandlung über Butadienverbindungen²⁾ beschriebene Dibenzalbernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ ist bei gewöhnlicher Temperatur zitronengelb und bildet große, allseitig scharf begrenzte, trikline Kristalle, die bei 203—204° schmelzen. Sie verändern ihre Farbe mit der Temperatur, und zwar werden sie hellgelb beim Abkühlen und orange bis braun beim Erwärmen. Es liegt also eine Substanz vor, die in hohem Grade thermochrome Eigenschaften besitzt, d. h. bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Strahlengebiete des weißen Lichtes absorbiert. Verf. beschreibt einige mit dieser Verbindung ausgeführte Versuche, die er aber in ausführlicher Weise und genauer messend verfolgt wird. — Über die Phototropie des Anhydrides und über sein Verhalten gegen Kanal- und Kathodenstrahlen soll später berichtet werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2465.) β

Physikochemische Untersuchungen der Camphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I.

Von J. W. Brühl und H. Schröder.

Die Ergebnisse der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen lassen sich, wie folgt, zusammenfassen; 1. In Bestätigung der früheren, aus rein chemischen Beobachtungen gefolgerten Annahmen wurde durch Gefrierpunktniedrigung bzw. Siedepunkterhöhung gefunden, daß die Camphocarbonsäure, in Benzol und in Äther gelöst, wesentlich bimolar, in Methylalkohol oder in Wasser gelöst, dagegen monomolar ist. 2. Die Ester der Camphocarbonsäure ergaben sich, in Benzol gelöst, durch Siedepunkterhöhung als monomolar, und sie sind auch so gut wie sicher in alkoholischen Medien, ja sogar in ungelöstem Zustande monomolar. 3. Die Natriumsalze der Camphocarbonsäureester sind zufolge der Siedepunktmethode, in Äther oder in Benzol gelöst, stark polymerisiert — tri- oder tetramolar —, dagegen sind sie, in Methylalkohol gelöst, gar nicht assoziiert, sondern sogar sehr weitgehend elektrolytisch gespalten (ionisiert). 4. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Mol-Gewichte der Camphocarbonsäure, ihrer Salze und Estersalze in den verschiedenen Lösungsmitteln und zwischen dem Eintreten oder Ausbleiben der für die Tautomerie charakteristischen Eisenchloridreaktion ist nicht vorhanden. 5. In Benzol oder in Äther gelöst, zeigen weder die Camphocarbonsäure, noch ihre Salze oder Estersalze ein merkliches elektrisches Leitvermögen. 6. Dagegen ergaben sich, in absolutem Methylalkohol gelöst, sowohl das Natriumsalz der Camphocarbonsäure, als auch sehr bemerkenswerterweise das Natriumsalz des Camphocarbonsäuremethylesters als normale Leiter, deren elektrolytische Dissoziation von der Größenordnung derjenigen der gewöhnlichen Salze ist, was auch mit den Resultaten der Siedepunktmethode übereinstimmt. 7. Die schon durch chemische Erfahrungen nachgewiesene Selbstverseifung der Estersalze der Camphocarbonsäure

²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2244.

in wässriger Lösung wurde zeitlich verfolgt. Es wurde ferner nachgewiesen, daß in absolut alkoholischer Lösung gar keine Verseifung stattfindet, sondern das Estersalz (bei 170°) völlig unverändert bleibt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2512.) β

Zur Theorie der Pseudosäuren. Von Hugo Kaufmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2468.)

Ein verbesserter tragbarer Gasentwicklungsapparat. Von Herbert Mc Coy. Hergestellt von F. O. R. Goetze in Leipzig. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2534.)

Über die Vereinigung eines Lösungsmittels mit den Ionen. Von J. L. R. Morgan und C. W. Kanolt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 635.)

Bemerkungen über Schwere und chemische Wirkung. Von W. P. Dreaper. (Chem. News 1904. 90, 53.)

Über den aktivierenden Einfluß des Eiweißes bei der Oxydation durch Mangan. Von A. Trillat. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 807.)

Eigenschaften von kolloidalen metallorganischen Lösungen mit Mangan als Grundlage. Von A. Trillat. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 811.)

Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts. I. Von G. Tammann. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 54.)

Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtiger Reaktionen. — Über die Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie. Von H. v. Jüptner. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 61, 65.)

Über Niederschlagsbildungen in Gallerten. Von Joachim Hausmann. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 40, 110.)

Über einen Flüssigkeitsthermoregulator. Von Kenzo Suto. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 363.)

Neuere Versuche über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes. Von H. Lorenz. (Ztschr. Ver. d. Ingenieure 1904. 48, 1189.)

2. Anorganische Chemie.

Über das Atomgewicht des Jodes. (Vorläufige Mitteilung.)

Von P. Köthner und E. Aeuer.

Die Verf. haben das Atomgewicht des Jodes nach verschiedenen Methoden bestimmt, zunächst nach derjenigen von Ladenburg, wobei sich als Mittel aus 8 Bestimmungen im luftleeren Raume der Wert 125,984 (126,936) ergab. Weiter wurden noch u. a. folgende Methoden versucht: Synthese von Jodsilber einmal mit Hilfe von aus Jodäthyl gewonnenem Jod und zweitens durch Verbrennen von Silber im Jodstrome; hierbei ergab sich das Atomgewicht des Jodes (auf Luftleere reduziert) zu 126,026 (125,978) bzw. 126,011 (126,963). Mit Sicherheit glauben die Verf. schon jetzt sagen zu können, daß das Atomgewicht des Jodes nicht kleiner sein kann als 126,011 (126,963). (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2536.) β

Über die Nichtexistenz des Arsenpentachlorides.

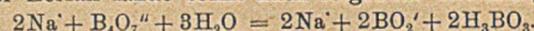
Von Warren Rufus Smith und Jos. E. Hora.

Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in Arsenrichlorid, das auf —34° abgekühlt war, und dessen Temperatur sie danach auf —30° steigen ließen, erhielten Baskerville und Bennett eine Substanz, die annähernd 5 Atome Chlor auf 1 Atom Arsen enthielt, und die sie für Arsenpentachlorid ansahen. Die Verf. vorliegender Arbeit haben nun die Gefrierpunkte von Gemischen aus Chlor und Arsenrichlorid bestimmt und dabei gefunden, daß kein Grund für die Annahme vorliegt, die im obigen Verhältnis Arsen und Chlor enthaltende Substanz sei etwas anderes als eine Lösung von Chlor in Arsenrichlorid. Die Gefrierpunkte der Lösungen von Chlor in Arsenrichlorid fallen regelmäßig bis zu einer Lösung, welche 9 Atome Chlor auf 1 Atom Arsenrichlorid enthalten. Aus einer Lösung, welche 1 Mol. Chlor auf 1 Mol. Arsenrichlorid enthält, beginnt bei —48° ein fester Körper sich auszuschleiden, aber es bleibt immer noch bei —70° Flüssigkeit zurück. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 632.) γ

Über das Verhalten des Borax zur Kohlensäure.

Von L. Grünhut.

Shelton hat durch elektrische Leitfähigkeitsmessung erwiesen, daß Borax in verdünnten wässrigen Lösungen vollständig in freie Borsäure und ein Borat zerfallen ist, das auf ein Atom Natrium ein Atom Bor enthält. Der Zerfall fände somit nach folgender Gleichung statt:



Sättigt man eine verdünnte $\frac{n}{20}$ -Boraxlösung mit Kohlensäure, so nimmt ihre spezifische Leitfähigkeit während der Sättigung um 15 Proz. zu, ein Zeichen, daß der Molekularzustand des Borax hierdurch verändert wird. Verf. zeigt, daß diese Lösung praktisch vollständig in freie Borsäure und in die Ionen des Natriumbicarbonates zerfallen ist. Fügt man außer freiem Kohlendioxyd auch noch freie Borsäure hinzu, so entsteht in geringer Menge Metaborat. Die durch die freie Kohlensäure hervorgerufene Reaktion ließe sich also folgendermaßen formulieren:

$$2\text{Na}^+ + 2\text{BO}_2^- + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + x\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_3\text{BO}_3 + (x-2)\text{CO}_2$$

In Mineralwässern, welche freies Kohlendioxyd enthalten, wird demnach die sehr geringe Menge in ihnen vorkommender Borsäure als freie Säure, H_3BO_3 , vorhanden sein müssen. (Ztschr. physik. Chem. 1904. 48, 569.) n

Hochfenschlacke und Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie.

Von C. Canaris.

Hochfenschlacke enthält in der Hauptsache Kieselsäure, Tonerde und Kalk, es können also als Verbindungen Calciumsilicate, Calciumaluminat oder Calciumaluminiumsilicate vorhanden sein. Im Zemente glaubte man früher basische Kalktonerdesilicate suchen zu müssen. Zulkowski hat nun nachgewiesen, daß diese Verbindungen nur existieren können, wenn das Verhältnis der Anzahl der basischen Molekeln zu der Anzahl der sauren, der sogen. Sättigungsgrad der Schlacken, kleiner als 1 ist. Beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Tonerde und einem Kalküberschusse erhält man deshalb kein Calciumaluminiumsilicat, sondern Calciumsilicat neben Calciumaluminat. Da nun Zemente und basische Hochfenschlacken Verbindungen sind, deren Sättigungsgrad größer als 1 ist, so muß man in ihnen stets Calciumsilicate und Calciumaluminat nebeneinander annehmen. Dabei verhält sich Magnesia wie Kalk, Eisenoxyd wie Tonerde. Diese Verbindungen haben die Eigenschaft, unter Wasseraufnahme bei Gegenwart von Kalk zu erhärten. Verf. bespricht dann eingehend eine Reihe dieser Hydraulite (Dicalciummetasilicat, Tricalciumsilicat, Kalkbaryummetasilicat, Calciummagnesiummetasilicat, Dicalciumaluminat, Monocalciumaluminat, Dicalciumferrit) und gibt folgende Tabelle der Zusammensetzung der in Betracht kommenden Produkte:

	Al ₂ O ₃ .2CaO	SiO ₂ .2CaO	SiO ₂ .CaO	CaO	Summe der Hydraulite
Schlacke	34,27	50,17	6,86	0,00	91,30
Schlackenzement	26,36	38,60	5,28	12,10	70,24
Portlandzement	25,49	53,79	0,00	12,32	79,28
Eisenportlandzement	28,12	52,60	2,06	8,62	82,78

Hochbasische Hochfenschlacke enthält also dieselben Hydraulite wie Portlandzement, und zwar in viel größerer Menge. Die Tabelle ergibt weiter, daß ein Zement durch Schlackenzusatz keine Verdünnung, sondern eine Verbesserung erfährt. Umgekehrt besitzt Eisenportlandzement 4 Proz. weniger an freiem Kalk, was ein Vorteil ist, da das in abgeordneten Zemente auftretende kristallinische Kalkhydrat die Festigkeit entschieden herabmindert; ein Eisenportlandzement ist also dem Auslaugen nach dem Abbinden viel weniger ausgesetzt als reiner Portlandzement. Schlackenzemente zeigen nur geringe Anfangsfestigkeiten, erreichen aber unter Wasser die Festigkeiten der besten Zemente, an der Luft kristallisiert zu schnell Kalkhydrat aus. Man müßte deshalb für eine weitergehende Aufschließung sorgen, was Verf. durch Granulation in Kalkmilch erreicht. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 813.)

Notizen über ammoniakalische Platinverbindungen. Von Hans und Astrid Euler. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2391.)

Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100°. Von H. Moissan und F. Siemens. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ kurz berichtet worden³⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2395.)

Über die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flußsäure lösliche Modifikation von Silicium. Von H. Moissan und F. Siemens. Hierüber ist ebenfalls schon in der „Chemiker-Zeitung“⁴⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2540.)

Über die Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff. Von E. Erdmann und F. Bedford. Polemik gegen A. Stock⁵⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2545.)

Zur Kenntnis gewisser Chromverbindungen. Von George O. Higley. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 613.)

3. Organische Chemie.

Über das Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln.

Von Körber.

Die Untersuchungen des Verf. gehen darauf hinaus, das Verhalten des Formaldehyds gegenüber wenig dissoziierten Lösungsmitteln festzustellen: Chloroform, Äther, Benzol. Leitet man Formaldehyd in gut getrocknetes, säurefreies Chloroform, so scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen, Abwaschen mit absolutem Äther und Trocknen im Vakuum sich als ein Diformaldehyd (CH₂O)₂ erwies. Der Körper ist in warmem Wasser leicht löslich und schmilzt gegen 130° bei gleichzeitiger Sublimation. Verf. wird demnächst weiter berichten. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 608.)

Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässrige Formaldehydlösung und Trioxymethylen.

Von F. M. Litterscheid und K. Thimme.

In den bis jetzt in der Literatur erschienenen Arbeiten über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässrige Formaldehydlösung und Trioxymethylen gelangen die betreffenden Autoren am Schlusse ihrer Betrachtungen fast alle zu verschiedenen Resultaten. Dieser Umstand veranlaßte die Verf. vorliegender Abhandlung, die einzelnen Arbeiten einer genauen Nachprüfung zu unterziehen und die Frage über den genannten

Gegenstand zu einem entscheidenden Ergebnisse zu führen. Die Verf. ließen zunächst trockenen Chlorwasserstoff auf käufliche, Methylalkohol enthaltende Formaldehydlösung einwirken. Als Hauptprodukt wurde dabei in Übereinstimmung mit den Angaben Litterscheids⁶⁾ der zuerst von Friedel⁷⁾ durch Chlorierung des Methyläthers erhaltene Chlor-methyläther, ClCH₂OCH₃, gefunden. Als nächstes in Betracht kommendes Produkt muß mit Litterscheid der schon von Regnault und Sonay durch Chlorierung des Monochlormethyläthers erhaltene Dichlormethyläther, Cl.CH₂.O.CH₂.Cl, genannt werden, während das in sehr geringer Menge auch schon von Litterscheid aufgefundene Dichlortetraoxymethylen, Cl.CH₂.O.CH₂.O.CH₂.O.CH₂.Cl, wohl als ein sekundär entstandenes Zersetzungsprodukt aufzufassen sein dürfte. Als viertes Einwirkungsprodukt des Chlorwasserstoffs auf Formaldehydlösung konnte ein Körper charakterisiert werden, der sich als ein Dichlortrioxymethylen, Cl.CH₂.O.CH₂.O.CH₂.Cl, herausstellte. — Ferner wurden zwei durch Einleiten von vergastem Trioxymethylen in stark gekühltes Wasser erhaltene reine, also methylalkoholfreie Formaldehydlösungen mit Chlorwasserstoff behandelt. Unter Berücksichtigung der Gleichung: CH₂O + CH₃OH + HCl = ClCH₂OCH₃ + H₂O ist von vornherein klar, daß das aus der Flüssigkeit abgeschiedene ätherische Gemisch keinen Chlor-methyläther enthalten konnte, es enthielt tatsächlich nur Dichlormethyläther und Dichlortrioxymethylen neben Dichlortetraoxymethylen. Durch die beiden Versuche über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf käufliche und auf reine Formaldehydlösung war bewiesen, daß weder der von Lösekann und Coops als solcher angesprochene „Chlor-methylalkohol“ in greifbarer Menge entsteht, noch auch der von beiden genannte Oxychlor-methyläther und das von Coops aufgestellte Oxychlor-trioxymethylen. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 1.)

Über die Produkte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wässriger Lösung.

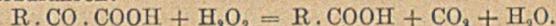
Von Wolf Johannes Müller und F. Suckert.

Aus den Versuchen der Verf. ergibt sich, daß bei Zersetzung der Monobrombernsteinsäure in wässriger Lösung Äpfelsäure und Fumarsäure entsteht, und zwar ist die Fumarsäurebildung proportional der Konzentration der Brombernsteinsäure hoch ³/₂; steigende Temperatur begünstigt ebenfalls die Fumarsäurebildung. Brombernsteinsäure Salze bilden nur Äpfelsäure, Zusatz von starken Säuren (Salzsäure) vermehrt die Fumarsäurebildung unabhängig von der Temperatur; die Vermehrung der Fumarsäurebildung ist in konzentrierten Brombernsteinsäurelösungen geringer als in verdünnten. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2598.)

Die Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf α -Ketonsäuren und 1,2-Diketone.

Von A. Holleman.

Wasserstoffsperoxyd eignet sich nach den Mitteilungen des Verf. ganz vorzüglich dazu, um α -Ketonsäuren in Carbonsäuren und Kohlendioxyd überzuführen:



Das Wasserstoffsperoxyd wird in Form seiner 30-proz. Lösung verwendet. Auf diese Weise gelingt es, aus Brenztraubensäure Essigsäure und aus Benzoylameisensäure Benzoesäure zu erhalten. Auch α -Diketone können durch Wasserstoffsperoxyd leicht nach folgender Gleichung gespalten werden: R.CO.COR + H₂O₂ = 2 R.CO.OH. Benzil wird durch Wasserstoffsperoxyd glatt in Benzoesäure, Camphorchinon in das Anhydrid der Camphorsäure und Phenanthrenchinon in Diphensäure übergeführt. Bei den α -Diketonen nahm man die Reaktion in essigsaurer Lösung vor. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1904. 23, 169.)

Über Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluß.

Von Fr. Fichter und Adolf Willmann.

Bei der Darstellung von Äthyloxalessigester aus Oxalester und Buttersäureester in ätherischer Lösung unter Mitwirkung von Natriummetall entsteht als Nebenprodukt eine gelbrot gefärbte, in Alkali mit violetter Farbe lösliche Substanz sehr flüchtiger Natur. Um diesen roten Körper in etwas größerer Menge zu gewinnen, muß man die Menge des Natriums, sowie die des Buttersäureesters vermehren. Dieser rote Körper aus Oxalester und Buttersäureester besitzt nun die Zusammensetzung C₆H₆O₂ und ist ein *p*-Diäthyldioxychinon (Schmp. 217—218°), dessen Bildung aus dem Äthyloxalessigester oder aus dem daraus intermediär entstehenden Butyrylameisensäureester durch einen Ringschluß erfolgen kann. Es zieht auf Chrom- und Eisenbeize in dunkelolivfarbigen Tönen. — Auch der Isovaleriansäureester eignet sich zur Gewinnung eines Dioxychinons auf dem beschriebenen synthetischen Wege. Bei der Kondensation von Oxalester und Isovaleriansäureester in absolut ätherischer Lösung bei Gegenwart von reichlichen Mengen metallischen Natriums erhält man rote Flocken des Diisopropyldioxychinons (Schmp. 154°), das aus Eisessig in prachtvollen, dunkelroten Blättern kristallisiert. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2384.)

³⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 432.

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 145.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 589.

⁶⁾ Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 157; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 165.

⁷⁾ Jahresber. 1877, 518; Compt. rend. 1877. 84, 247.

Synthese von Polypeptiden. II.

Von Emil Fischer.

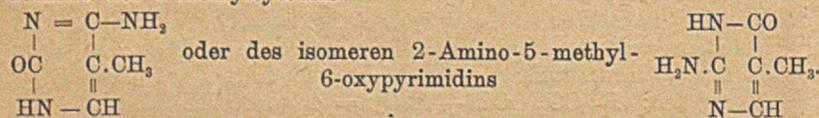
Die in der ersten Mitteilung⁸⁾ beschriebene Methode zum Aufbau von Polypeptiden, welche darin besteht, Aminosäuren mit halogenhaltigen Säureradikalen zu kombinieren und dann das Halogen durch die Aminogruppe zu ersetzen, hat sich bei weiterer Prüfung als eine sehr fruchtbare Reaktion erwiesen; denn mit ihrer Hilfe ist es gelungen, die verschiedenartigsten Di-, Tri- und Tetrapeptide darzustellen, und in einem Falle (beim Glycin) wurde die Synthese bis zum Pentapeptid fortgeführt. Ohne Zweifel ist damit das Ende des Aufbaues noch keineswegs erreicht; denn der Verlauf der Reaktion gestaltet sich bei diesen höheren Gliedern in bezug auf technische Ausführung und Ausbeute fast noch günstiger als in den einfacheren Fällen. Die Struktur der Polypeptide läßt sich in der Regel direkt aus der Synthese ableiten; das gilt insbesondere für die Derivate der Monoaminosäuren, auf welche sich die Untersuchung bisher hauptsächlich erstreckte. — In der vorliegenden Arbeit sind einige Polypeptide des Glykokolls, des inaktiven Alanins, Leucins und des aktiven *l*-Tyrosins beschrieben, die durch Kombination mit Chloressigsäure und inaktiver α -Brom-*iso*-capronsäure gewonnen wurden. Manche der künstlichen Polypeptide werden ähnlich den natürlichen Proteinen von Trypsin in die Aminosäuren gespalten. So zerfällt das Glycyl-*l*-tyrosin ziemlich rasch unter dem Einflusse des Enzyms in die Komponenten. In anderen Fällen, z. B. bei dem *ra*zemischen Leucyl-leucin oder Leucylalanin, verläuft die Spaltung asymmetrisch, ähnlich wie es früher bei den Derivaten des Glycyl-*dl*-leucins beobachtet wurde. — Nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen besteht zwischen den künstlichen Polypeptiden und den natürlichen Peptonen eine unverkennbare Ähnlichkeit. Besonders gilt das für die synthetischen Produkte, die verschiedene Aminosäuren enthalten, und welche Verf. in Zukunft als „gemischte Polypeptide“ bezeichnen wird. Die gewöhnlichen Reaktionen der Peptone: Biuretfärbung, Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure, Hydrolyse durch Trypsin sind bei den komplizierteren Produkten vorhanden und treten noch schärfer zutage bei deren Amid. Allerdings bestehen auch einige Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften; so sind manche künstliche Polypeptide in Wasser relativ schwer löslich, aber diese Differenz verliert an Bedeutung durch die Beobachtung, daß die Löslichkeit in kaltem Wasser bei den gemischten Formen und ganz besonders bei den optisch aktiven Kombinationen viel größer wird. Verf. ist der Ansicht, daß mit der Gewinnung der künstlichen Polypeptide der wichtigste Schritt zum Aufbau der Peptone getan ist. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2486.) β

Untersuchungen über Pyrimidinderivate: 5-Methylcytosin.

(Fünfte Abhandlung.)

Von Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson.

In einer früheren Arbeit haben die Verf. gezeigt, daß Cytosin beim Erhitzen mit Säuren Uracil gibt. Wenn Uracil in den Nucleinsäuren als Cytosin anzusehen ist, dann entsteht 5-Methyluracil oder Thymin möglicherweise durch Spaltung einer entsprechenden Base, nämlich des 5-Methylcytosins



Die Verf. haben nunmehr diese neuen Basen dargestellt und ihre Eigenschaften mit denen des Cytosins verglichen. 5-Methylcytosin scheidet sich aus Wasser mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallisationswasser ab, während Cytosin mit 1 Mol. Wasser kristallisiert. 5-Methylcytosin ist etwa 5 mal so löslich in Wasser wie Cytosin und 10 oder 11 mal so löslich wie Thymin oder Uracil und wird durch 20-proz. Schwefelsäure bei 150° leicht in Thymin zersetzt. Wahrscheinlich dürfte bei der Zersetzung der Nucleinsäuren durch lang andauernde Einwirkung heißer Säuren diese Base, falls vorhanden, gänzlich in Thymin verwandelt werden. Eine der charakteristischsten Eigenschaften des 5-Methylcytosins ist seine Neigung zur Bildung sogenannter anomaler oder basischer 2,1-Salze mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Durch Nitrierung des Cytosins erhält man kein 5-Nitroderivat, sondern eine Verbindung von Nitramidstruktur. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 591.) γ

Über die Anlagerung

von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine.

Von M. Busch, E. Opfermann und H. Walther.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß Methyl- wie Benzylhydrazin Senföle ausschließlich am α -Stickstoff aufnehmen, gleichgültig, ob die Reaktionstemperatur durch Abkühlung gemäßig wird oder nicht; die resultierenden 2,4-Verbindungen lassen sich der Regel nach auch nicht in 1,4-Derivate umlagern. Diese Gesetzmäßigkeit trifft aber nicht nur für die Anlagerung von Senfölen, sondern ebenso für die von Alkylisocyanaten zu; auch letztere bilden 2-Alkyl-4-alkylsemicarbazide, $\text{Alph.N}(\text{CO.NH.R}).\text{NH}_2$, hier um so auffällender, als aus

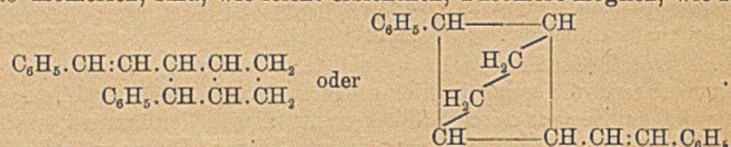
⁸⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 280.

Phenylhydrazin und Phenylisocyanat auch bei niedriger Temperatur nur das längst bekannte 1,4-Diphenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, entsteht. Benzylhydrazid endlich lagert Phenylisocyanat wie Phenylsenföle nur am β -Stickstoff an. Als Resultat der bisher durchgeführten Untersuchung ergibt sich die Regel, daß für Senföle entgegen der geltenden Annahme das alkylierte Stickstoffatom des Hydrazins den Angriffspunkt bildet. Zur Unterscheidung der Isomeren kann entweder nach Marckwald die Phosgenreaktion dienen oder — wohl einfacher und angenehmer in der Ausführung — das Verhalten gegen Benzaldehyd, mit dem die 2,4-Derivate sich meist direkt, immer aber beim Erwärmen im Wasserbade unter Wasserabspaltung vereinigen, während die Isomeren unter dieser Bedingung keine Kondensation eingehen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2318.) β

Über die Konstitution des Bisdiphenylbutadiens.

Von C. N. Riiber.

C. Liebermann und Verf. haben vor einiger Zeit⁹⁾ mitgeteilt, daß das Phenylbutadien, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, sich in der Hitze zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, Bisdiphenylbutadien genannt, polymerisiert. Auf Grund der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhaltenen Resultate (dabei entstehen als Hauptprodukte Benzoesäure und eine neue Säure von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$) schließt Verf., daß die Bisdiphenylbutadien-Molekel aus einem Tetramethylenring besteht, an den eine Phenylgruppe, eine Cinnamylgruppe und noch ringförmig die Gruppe $\text{CH}_2.\text{CH}_2$ angeknüpft sind. Abgesehen von *cis*- und *trans*-Isomeren, sind, wie leicht ersichtlich, 4 Isomere möglich, wie z. B.:

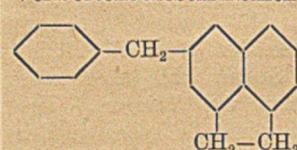
(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2272.) β

Synthese eines neuen aromatischen

Kohlenwasserstoffes von gelber Farbe: des Tribenzyldekazyklens (Tribenzyltrinaphthylenbenzols), und eines Thiophenderivates von roter Farbe: des Dibenzylidinaphthylthiophens.

Von Charles Dziewonski.

Das als Ausgangssubstanz dienende Phenylacenaphthylmethan, welches 3 Methengruppen enthält, wurde nach einer vom Verf. kürzlich beschriebenen Methode erhalten. Es bildet sich bei der Einwirkung des Acenaphthens auf das Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid. Verf. erteilt diesem Kohlenwasserstoff die Formel des β_2 -Benzylacenaphthens



Auf dieses Phenylacenaphthylmethan ließ nun Verf. Schwefel einwirken, wodurch sich, analog wie bei der Dehydrogenisierung des Acenaphthens, ein gelber Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{57}\text{H}_{36}$ bildete. Daneben erhielt Verf. eine rot gefärbte Verbindung,

welche Schwefel enthält und die empirische Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{S}$ hat. Nach den ausgeführten Versuchen und den dabei erhaltenen Ergebnissen läßt sich die Einwirkung des Schwefels auf das Phenylacenaphthylmethan in folgender Weise ausdrücken: $5\text{C}_{19}\text{H}_{16} + 11\text{S} = \text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{S} + \text{C}_{57}\text{H}_{36} + 10\text{H}_2\text{S}$. Durch eine dreifache Verknüpfung der drei Reste des Benzylacenaphthylens bildet sich also ein komplizierter zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, den man als ein Tribenzyltrinaphthylenbenzol oder Tribenzyldekazyklen ansehen muß. Was die Konstitution des roten schwefelhaltigen Körpers anbelangt, so muß sie in ähnlicher Weise wie diejenige des Dinaphthenthiofens erklärt werden, indem man ihm die Formel des Dibenzylidinaphthylthiophens beilegt. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 925.) γ

Der Einfluß der

 OCH_3 -Gruppe auf die Substitution aromatischer Halogenderivate.

Von J. Blanksma.

Um den Einfluß kennen zu lernen, welchen die OCH_3 -Gruppe bei der Substitution aromatischer Halogenderivate ausübt, wurde das aus Brom- bzw. Chlordinitrobenzol-1,3,4 und Natriummethylat dargestellte Oxymethylbrom- bzw. -chlornitrobenzol mit Salpetersäure von 1,52 spez. Gewichte behandelt. In dem einen Falle wurde das Oxymethylbromdinitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_2.\text{OCH}_3.\text{Br}(\text{NO}_2)_2$ -1,3,4,6 erhalten, in dem anderen das entsprechende Chlorderivat. Identifiziert wurden beide Körper durch den aus ihnen dargestellten, bei 157° schmelzenden Dimethyläther des Dinitroresorcins. Hiernach muß sich die NO_2 -Gruppe in bezug auf die OCH_3 -Gruppe in der *para*-Stellung befinden, während das Bromatom in dem Oxymethylbromdinitrobenzol unter dem Einflusse der beiden NO_2 -Gruppen steht und infolgedessen sehr reaktionsfähig ist. In der Tat liefert der Körper bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak Dinitroanisidin und bildet auch mit Methylamin und Anilin entsprechende Derivate. Durch Salpeter-Schwefelsäure wird Oxymethylbromnitrobenzol

⁹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2697.

direkt in das bei 97° schmelzende Oxymethylbromtrinitrobenzol-1,3,2,4,6 übergeführt. Das Oxymethylchloridnitrobenzol liefert bei der Einwirkung von Natriumsulfid Dioxymethyltetranitrodiphenylsulfid. Analoge Derivate wie beim Nitrieren des Oxymethylchloridnitrobenzols entstehen auch aus der entsprechenden Oxyäthylverbindung. Es nehmen daher die NO₂-Gruppen unter dem Einflusse der OCH₃- und OC₂H₅-Gruppe vorwiegend die para-Stellung ein, wenn schon eine der ortho-Stellungen besetzt ist, während sich das Halogenatom in bezug auf die OCH₃- und OC₂H₅-Gruppe in der meta-Stellung befindet. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1904. 23, 119.)

Substitution der Halogene in einigen Nitrohalogenverbindungen.

Von J. Blanksma.

Wird *sym.*-Dibromtoluol mit Salpetersäure von 1,52 spez. Gewicht behandelt, so erhält man kubische, bei 157° schmelzende Kristalle und Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 106–108° liegt. Der erstere Körper ist ein 3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol, während die nadelförmigen Kristalle wahrscheinlich aus gemischten Kristallen der beiden Dibromdinitrotoluole bestehen. Im Vergleich zu dem Dibromdinitrobenzol ist das Homologe Ammoniak und Anilin gegenüber viel widerstandsfähiger; denn man muß das Dibromdinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak 6 Std. auf 150° erhitzen, um das Diamidodinitrotoluol-3,5,2,4,1 zu erhalten. Hieraus ist wieder ersichtlich, daß eine Methylgruppe die Reaktionsfähigkeit der Bromatome vermindert. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf *sym.*-Dibromtoluol bildet sich Dibromtrinitrotoluol-3,5,2,4,6, welches beim Erhitzen mit 4 Mol. Methylamin in das Trinitrodimethylamidotoluol-2,4,6,3,5, das bei 156° schmilzt, übergeführt wird. Auch ein Anilinderivat des Dibromtrinitrotoluols wurde dargestellt. Die Versuche, im Dibromtrinitrotoluol die Bromatome durch Hydroxyl oder Methoxyl zu ersetzen, führten zu keinem Resultat; wahrscheinlich wird hierbei die Methylgruppe von den in der ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppen schon oxydiert, bevor die Bromatome substituiert sind. Im Gegensatz hierzu gelingt es, im Tribromdinitrotoluol-2,4,6,3,5, unter Einwirkung von Natriummethylat, Brom durch die Methoxylgruppe zu substituieren. Die in der meta-Stellung stehenden Nitrogruppen sind demnach nicht imstande, die Methylgruppe anzugreifen. Methylamin in alkoholischer Lösung führt das Tribromdinitrobenzol in das Trimethylamidodinitrobenzol-1,3,5,2,4 über, das bei der Behandlung mit Salpetersäure das entsprechende Nitramin liefert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1904. 23, 125.)

Nitrierung des symmetrischen Dinitroanisols.

Von J. Blanksma.

Symmetrisches Dinitrophenol wird durch Salpetersäure bekanntlich leicht in Pentanitrophenol übergeführt. Läßt man auf Dinitroanisol Salpeter-Schwefelsäure einwirken, so bildet sich das bei 104° schmelzende Trinitroanisol C₆H₂.OCH₃.(NO₂)₃-1,2,3,5, in welchem Körper die in der ortho-Stellung befindliche NO₂-Gruppe bei der Einwirkung von Natriummethylat durch OCH₃ ersetzt wird unter Bildung des Dimethyläthers des Dinitrobrenzkatechins C₆H₂(OCH₃)₂(NO₂)₂. Wird Trinitroanisol in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so entsteht das gut kristallisierte Dinitroanisidin C₆H₂.OCH₃.NH₂.(NO₂)₂-1,2,3,5, welches bei 174° schmilzt. Wendet man statt Ammoniak Methylamin an, so bildet sich das entsprechende Methylaminderivat, welches durch Salpetersäure in das Oxymethyldinitrophenylmethylnitramin (NO₂)₂.C₆H₂.OCH₃.N< $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ übergeführt wird. Durch Behandlung des Trinitroanisols mit Natriumsulfid erhält man das Dioxymethyltetranitrodiphenylsulfid (CH₃O.(NO₂)₂C₆H₂)₂.S in gelben Kristallen. Läßt man auf Trinitroanisol von neuem Salpeter-Schwefelsäure einwirken und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Äthylalkohol um, so erhält man das Tetranitroanisol C₆H.OCH₃(NO₂)₄-1,2,3,5,6 in zwei Modifikationen, nämlich in farblosen, bei 154° schmelzenden Kristallen und als hellgelbe Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 112° liegt. Die Kristalle mit dem Schmelzpunkte 112° können durch Umkristallisieren aus Benzol leicht in die bei 154° schmelzende Modifikation übergeführt werden. Hierbei enthalten die Kristalle zunächst 1 Mol. Benzol, welches jedoch schon beim Trocknen bei 100° leicht entweicht. Aus Dinitroanisol direkt kann das Tetranitroanisol durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,52 spez. Gewichte und Schwefelsäure erhalten werden. Läßt man auf Tetranitroanisol 2 Mol. Natriummethylat einwirken, so bildet sich der Trimethyläther des Dinitrophenylglucins C₆H.(OCH₃)₃(NO₂)₂, welcher mit dem von Loring Jackson aus *sym.*-Tribromdinitrobenzol und Natriummethylat erhaltenen, bei 165° schmelzenden Körper identisch ist. Da dieser Äther durch Substitution der NO₂-Gruppen 3 und 5 des Tetranitroanisols durch OCH₃ entsteht, so scheinen die zwischen einer CH₃- und einer NO₂-Gruppe befindlichen NO₂-Gruppen 2 und 6 weniger reaktionsfähig zu sein. Durch Einwirkung von Anilin werden zwei NO₂-Gruppen des Tetranitroanisols durch C₆H₅NH unter Bildung des bei 234° schmelzenden Oxymethyldianilidodinitrobenzols substituiert. Auch mit Ammoniak und Methylamin reagiert Tetranitroanisol unter Bildung von gut kristallisierten Körpern. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1904. 23, 111.)

Über das ω-Cyandimethylanilin.

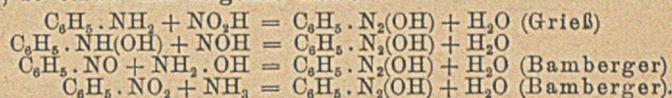
Von Theodor St. Warunis und Franz Sachs.

Das ω-Cyandimethylanilin, C₆H₅.N(CH₃).CH₂.CN, konnte leicht (nach dem von Sachs und seinen Mitarbeitern angegebenen Verfahren) erhalten werden durch Erhitzen von Monomethylanilin und Formaldehydcyanhydrin. Es stellt, frisch destilliert, eine farblose Flüssigkeit (Siedep. 266° unter gewöhnlichem Druck) von schwachem Blausäuregeruch dar; nach einiger Zeit findet Zersetzung unter Dunkelfärbung statt. Es werden verschiedene Substitutionsprodukte (Carbonsäure, deren Amid, Nitrosoderivat usw.) beschrieben, aus denen Farbstoffe hergestellt werden sollen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2636.)

Neue Bildung von Diazoverbindungen.

Von Angelo Angeli.

Das „Nitroxyl“, der Rest NOH, der bei der Spaltung der Salze der Nitrohydroxylaminsäure H₂N₂O₃, der Sulhydroxamsäure und der Benzolsulhydroxamsäure neben den Salzen der salpetrigen oder schwefligen Säure bezw. der Benzolsulfinsäure sich bildet, reagiert äußerst leicht mit vielen Substanzen, und die Reaktionen gehen in der Mehrzahl der Fälle glatt und quantitativ vor sich. Verf. hat nun festgestellt, daß es mit Phenylhydroxylamin unter Bildung von Diazobenzolhydrat reagiert: C₆H₅.NH(OH) + NOH = C₆H₅.N₂(OH) + H₂O. Hierbei hat sich Verf. der von Bamberger in anderen Fällen erfolgreich benutzten Methode¹⁰⁾ bedient; er hat nämlich eine alkoholische Lösung von Benzolsulhydroxamsäure und Phenylhydroxylamin auf α-Naphthol bei Gegenwart von Alkali einwirken lassen. So erhielt er ein Produkt, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Benzolazo-α-naphthols, C₆H₅.N₂.C₁₀H₆(OH) zeigt. — Stellt man die Reaktionen vergleichsweise zusammen, die gestatten, die aromatischen Diazoverbindungen darzustellen, so erhält man folgende Reihe:



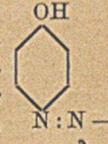
(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2390.)

Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen.

(Erste Abhandlung.)

Über die Konstitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone.

Von W. Borsche.

Verf. zieht aus dem gesamten Verhalten der „Chinonsemicarbazone“ folgende Schlüsse: 1. Die aus gleichen Molekeln p-Chinon und Carbaminsäureanhydrid entstehenden Kondensationsprodukte sind keine Chinonhydrazone, sondern p-Oxyazoverbindungen. 2. Die Annahme, es bestebe bei den p-Oxyazoverbindungen ein Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffatoms in die Hydrazongruppe zu verwandeln¹¹⁾, ist nicht zutreffend. Bei allen bisher bekannten Körpern dieser Art ist eher die entgegengesetzte Tendenz vorhanden. 3. Die „Chinonmonosemicarbazone“ besitzen eine stärker ausgesprochene Neigung als die anderen bisher bekannten p-Oxyazoverbindungen, chinonartig zu reagieren (mit Phenylhydrazin, Carbaminsäurehydraziden). Die Fähigkeit der Oxyazokörper, Tautomerie zu zeigen, scheint also vor allem von dem Radikal, das mit der Gruppe  verbunden ist, abhängig zu sein. 4. Die Bildung von Oxyazoverbindungen bei der Kondensation von Carbaminsäurehydraziden mit p-Chinonen muß als ein weiterer Beweis für die Azokonstitution der p-Oxyazokörper betrachtet werden. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 143.)

Über einige Verwendungen der Naphthochinonsulfosäure.

Von P. Ehrlich und C. A. Herter.

Die Kuppelungsfähigkeit der Naphthochinonsulfosäure in neutralen und verdünnten Lösungen ist eine außerordentlich große. Es handelt sich zunächst besonders um Kuppelungen mit solchen Verbindungen, die eine aromatische, primäre Aminogruppe besitzen, als deren Typus das Anilin gilt. Vermischt man eine wässrige Lösung von Anilin (1:10000) mit einer ebensolchen von naphthochinonsulfosaurem Natrium, so tritt sofort eine feuerrote Fällung auf, die der Bildung von Anilino-naphthochinon zuzuschreiben ist. Die Reaktion bleibt nach den Versuchen der Verf. nur dann aus bei aromatischen Aminen, wenn eine Mehrzahl stark negativer Gruppen im Benzolkern vorhanden ist, wie beim Trinitroanilin, Tribromanilin usw. Dagegen ist festgestellt worden, daß außer dem Anilin und seinen Homologen, z. B. den Toluindinen, auch die Carbonsäuren, Sulfosäuren, Diamine, Aminoderivate des Naphthalins und deren Sulfosäuren sich paaren lassen. Bei den Derivaten der Monamine ist die Farbe des Niederschlages meist orange, während die Anwesenheit einer in para-Stellung befindlichen Dimethylaminogruppe einen Farbenumschlag in violett bewirkt. Eine zweite Klasse von Verbindungen, welche mit der Naphthochinonsulfosäure Kondensationsprodukte

¹⁰⁾ D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 629.

¹¹⁾ Hantzsch, Die Diazoverbindungen, S. 65. Ahrensche Sammlung chemisch-technischer Vorträge VIII, 1–2.

gibt, ist die Gruppe der sogenannten „sauren Methylenverbindungen“. Man erhält die Kondensationsprodukte am besten in Gegenwart von etwas Soda, nötigenfalls durch schwaches Erwärmen. Die hierbei auftretenden Farbnancen sind viel tiefer und mannigfaltiger als bei den Derivaten der Amine. Resorcin und Phloroglucin kombinieren sich ebenfalls mit Naphthochinonsulfosäure, außerdem reagiert auch noch eine große Zahl von anderen Verbindungen, so aliphatische primäre Amine, Methylamin, Camphylamin; auch Pepton, Tyrosin, Harnsäure geben rasche und starke Reaktion in Sodalösung, die noch einer Rückführung auf bestimmte Gruppen bedarf. Es wundert daher auch nicht, wenn der Harn mit Soda und naphthochinonsulfosaurem Natrium schnell eine dunkle Farbe annimmt; beim Sättigen mit Ammoniumsulfat fällt dann neben den anderen aussalzbaren Körpern die Farbstoffsubstanz als orangerotes Produkt so gut wie quantitativ aus. Bei einer vorläufigen Untersuchung sind die Verf. zu dem Resultate gekommen, daß es drei Möglichkeiten gibt, zu neuen Kombinationen aus Alkaloiden zu gelangen, nämlich zwei von der Naphthochinonsulfosäure aus: 1. Man kondensiert hydrierte Basen, die noch ein Imidwasserstoffatom besitzen, wie Piperidin, Nikotin usw. 2. Man stellt Aminoderivate dar, die die NH₂-Gruppe im aromatischen Kern, z. B. in einer Benzoylgruppe, haben, und kombiniert, wie eingangs geschildert ist. Die dritte Methode, die die Verf. fanden, führt zu schön blauen Farbstoffen; sie ist wohl auf Indophenolbildung zurückzuführen. Als besonders geeignet hierfür erweisen sich zwei Körper, die den Brenzkatechinrest enthalten, nämlich Adrenalin und Apomorphin. Zum Schluß erläutern die Verf. noch, wie es auf Grund ihrer Untersuchungen möglich ist, die Verteilung der verschiedensten aromatischen Amidokörper und deren Derivate innerhalb des Organismus zu verfolgen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1904. 41, 379.)

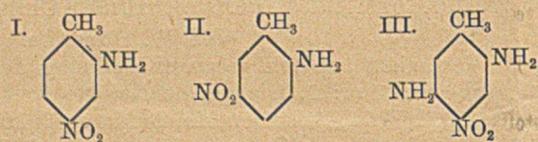
Über

Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen.

Von E. Noelting.

Witt, Noelting und Grandmougin haben in den Jahren 1890 bis 1892 gezeigt, daß beim Verkochen der Diazoverbindung des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins (I) neben dem Nitrokresol Nitroindazol entsteht, und sie haben diesen Körper, sowie eine Anzahl seiner Abkömmlinge eingehend studiert. Das Nitrotoluidin (II), das Nitroxyldin (III) und das *o*-Toluidin selbst ergaben dagegen, unter den gleichen Bedingungen verköcht, nur die entsprechenden Phenole.

Verf. hat das Studium dieser Reaktion später wieder aufgenommen und die Zersetzung obiger und einer großen Anzahl anderer diazo-



tylierter orthomethylierter Amine untersucht, und zwar nicht nur in mineralischer, sondern auch in neutraler, schwach und stark essigsaurer Lösung. Die Resultate sind je nach den eingehaltenen Bedingungen sehr verschieden. Bei allen (22) nitrierten Derivaten gelang die Überführung in Indazole mit mehr oder minder guter Ausbeute. Auch die Gegenwart von Brom in der Molekel macht die Diazoverbindungen der orthomethylierten Amine zum Indazolringschluß geeignet, aber in geringerem Maße als die Nitrogruppe. Das *o*-Toluidin selbst lieferte nur in neutraler Lösung ein wenig (3 Proz.) Indazol. In der vorliegenden Mitteilung werden nur die nitrierten Indazole beschrieben, die bromierten und bromonitrierten werden später besprochen werden. Auf Einzelheiten der interessanten Arbeit kann hier nicht eingegangen werden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 2556.)

Synthesen von Chinolinderivaten.

Von Edw. Bartow und Elmer V. McCollum.

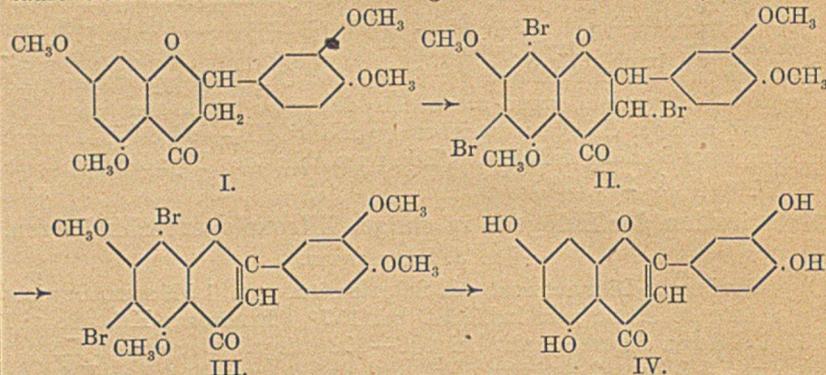
Die Verf. haben zur Darstellung einiger Chinolinderivate als Oxydationsmittel das von Knueppel seinerzeit empfohlene Arsenoxyd¹³⁾ an Stelle der ursprünglich von Skraup angewandten Nitroverbindungen benutzt und so das 6-Methylchinolin und das 8-Nitro-6-methylchinolin dargestellt, ferner folgende neue Substanzen aus aromatischen Aldehyden und substituierten Aminen mittels konzentrierter Salzsäure: 8-Nitro-2,6-dimethylchinolin, 6-Chlor-2-methylchinolin, 5-(oder 7-) Chlor-2-methylchinolin, 8-Chlor-2-methylchinolin und 6-Brom-2-methylchinolin. Schließlich haben die Verf. ein Chinolinderivat, das 8-Chlor-2-methylchinolin, aus *o*-Chloranilin und Glykol erhalten, indem sie Arsenoxyd als Oxydationsmittel anwandten. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1904. 26, 700.)

Eine zweite Synthese des Luteolins.

Von S. Fainberg und St. v. Kostanecki.

Die Verf. zeigen, daß man, vom 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon (I) ausgehend — welches unlängst Kostanecki, Lampe und Tambor in das Quercetin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol) übergeführt haben —, auch zum Luteolin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavon) gelangen kann. Das 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon (1 Mol.) wurde bromiert (3 Mol. Brom), das sich bildende 2,4- α -Tribrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavanon (II) spaltet, wie alle α -Bromflavanone, beim Behandeln mit alkoholischem Kali 1 Mol.

Bromwasserstoffsäure ab und geht in das 2,4-Dibrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavanon (III) über, welches letzteres beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure leicht die beiden Bromatome abgibt und das Luteolin (IV) liefert:



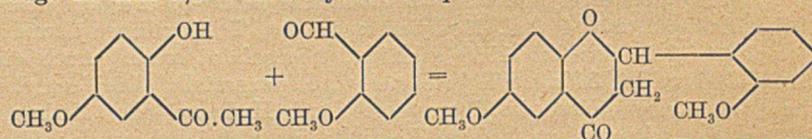
(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2625.)

β

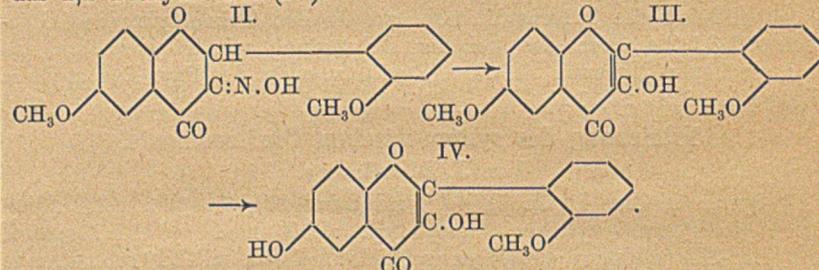
Synthese des 2,2'-Dioxyflavonols.

Von A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki.

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese des 2,2'-Dioxyflavonols dienten der Chinacetophenonmonomethyläther und der Salicylaldehydmethyläther, welche Substanzen sich bei Gegenwart von starker Natronlauge zu dem 2,2'-Dimethoxyflavanon paaren ließen:



Dieses lieferte beim Nitrosieren mit Amylnitrit und Salzsäure das Isosnitroso-2,2'-dioxyflavanon (II), welches beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 2,2'-Dimethoxyflavanon (III) überging. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure ließ sich die letztere Verbindung vollständig entmethylieren und ergab das 2,2'-Dioxyflavanon (IV):



Die Verf. weisen noch darauf hin, daß die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in der 2'- α -Stellung für die Beizenfärberei von Bedeutung ist, indem sie eine ähnliche Wirkung bedingt, wie sie mittels der Flavonfarbstoffe mit 2 ortho-ständigen Hydroxylen erzielt wird. Die 2'- α -Stellung in der Flavongruppe beansprucht demnach für die Theorie der Farbstoffe dasselbe Interesse, wie die peri-Stellung in der Naphthalinreihe, und die Verf. bezeichnen sie daher mit einem besonderen Namen, als *anchi*-Stellung ($\alpha\gamma\chi\iota$ = nebenbei). (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 2346.)

Synthese des Flavanons.

Von St. v. Kostanecki und W. Szabrański.

Während das Flavanon schon vor einigen Jahren nach zwei verschiedenen Methoden synthetisch dargestellt worden ist, ist das Flavanon bisher unbekannt geblieben, trotzdem verschiedene Versuche ausgeführt wurden, um es durch Einwirkung von Benzaldehyd auf *o*-Oxyacetophenon darzustellen. Es bildete sich aber bei dieser Reaktion unter allen Bedingungen statt des gesuchten Flavanons das mit ihm isomere 2'-Oxychalkon

Erst nachdem Kostanecki, Lampe und Tambor¹³⁾ beobachtet hatten, daß die *o*-Oxychalkone ganz allgemein durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren in Flavanone übergehen, konnte die Synthese des einfachsten Flavanons ausgeführt werden. Durch Kochen des (durch Paarung von *o*-Oxyacetophenon mit Benzaldehyd unter den von Feuerstein und v. Kostanecki¹⁴⁾ angegebenen Bedingungen erhaltenen) 2'-Oxychalkons mit verdünnter Salzsäure wurden farblose, voluminöse, gekrümmte Nadelchen des Flavanons C₁₆H₁₂O₂, erhalten; Schmelzp. 75–76°. Dieses besitzt einen angenehmen, schwach aromatischen Geruch. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit schwach gelber, von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen. Daß die vorliegende Verbindung das gesuchte Flavanon vorstellt, wurde durch ihre Überführung in das Flavanon bewiesen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 2634.)

β

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 97; *D. chem. Ges. Ber.* 1896. 29, 704.¹⁴⁾ *D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 773. ¹⁵⁾ *D. chem. Ges. Ber.* 1898. 31, 715.

Die Einwirkung der Salicylsäure auf das Terpentinöl.

Von Tardy.

Infolge eines Patentes¹⁵⁾ der Chemischen Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft, betreffend die Darstellung von Borneol, Iso-borneol und Camphor durch Einwirkung von Salicylsäure auf Terpentinöl in der Wärme und Verseifung der gebildeten Ester, sowie durch Oxydation der Alkohole zur Gewinnung des Camphors, teilt Verf. mit, daß er bereits vor mehreren Jahren diese Reaktion ausgeführt habe. Er hatte eine viskose Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 225 und 235° unter 5 cm siedete. Ihre Verseifung lieferte Borneole. Wie kürzlich Verf. bemerkt hat, haben sich prächtige Kristalle während des mehrjährigen Stehens aus der viskosen Flüssigkeit abgeschieden. Sie gaben bei der Verseifung Borneol und Salicylsäure. Daraus schließt Verf., daß durch Einwirkung von Salicylsäure auf Terpentinöl ein kristallisierter Bornylester entsteht. Dieser Ester schmilzt bei 44–45°; er bildet eine weiße, sich fettig anfühlende Masse, die beim Schlagen oder Zerreiben schöne Phosphoreszenzerscheinungen zeigt. Die Kristalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther und zeigen ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = -34^\circ 20'$. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 20, 57.) γ

Zur Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsprodukte.

Von Rudolf Ditmar.

Verf. hat die Produkte der trocknen Destillation des Kautschuks auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure untersucht. Zu diesem Zwecke wurde $\frac{1}{2}$ kg Rohkautschuk der trocknen Destillation unterworfen, das gesamte Rohöl, das sog. Kautschukin, fraktioniert destilliert und in 5 Fraktionen aufgefangen, die einzeln untersucht wurden. Aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen schließt Verf., daß die Salpetersäurereaktion nicht nur eine spezifische Kautschukreaktion ist, sondern den Sesqui-, Di- und Poly-terpenen wie dem Kautschuk gemeinsam ist. — Farbreaktion des Kautschuks und seiner Destillationsprodukte. Löst man rohen oder gereinigten Parakautschuk in Chloroform auf und gibt zu einem Teil der Lösung einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man beim Schütteln sofort eine charakteristische blutrote, schöne Färbung, welche jedenfalls von einem Oxydationsvorgange herrührt. Die gleiche Farbreaktion geben sämtliche der oben erwähnten Fraktionen des Kautschukins, wenn man einen Tropfen von ihnen mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure verreibt. Bei Wasserzusatz verschwindet die Färbung. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2480.) β

Notiz über einige flüssige Alkaloide.

Von F. W. Semmler.

Verf. hat das Molekularbrechungsvermögen von Coniin, $C_8H_{17}N$, Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, und Spartein, $C_{15}H_{26}N_2$, bestimmt und mit den nach Brühls Methode berechneten Werten verglichen. Es ergab sich, daß kein Alkaloid eine höhere oder wesentlich niedrigere Molekularrefraktion ergibt, als sich aus den Brühlschen Zahlen berechnen läßt. Daraus läßt sich auch auf die Konstitution der vom Verf. künstlich dargestellten Base $C_{10}H_{17}NO$ ein Schluß ziehen. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2430.) β

Einige Notizen über das Lupeol.

Von E. Schulze.

Auf Veranlassung des Verf. stellte N. Castoro Lupeol aus den Samenschalen von *Lupinus albus* her; der Schmelzpunkt des erhaltenen, aus nadelförmigen Kristallen bestehenden Produktes, Lupeolbenzoat, lag bei 262–264°, während ein wiederholt umkristallisiertes Lupeolbenzoatpräparat der Züricher Sammlung bei 265–266° schmolz. Likiernik hat den Schmelzpunkt des Lupeols zu 203° angegeben; fast die gleiche Zahl hat N. Castoro für den Schmelzpunkt des von ihm in kleiner Menge aus den Samenschalen von *Lupinus albus* dargestellten Lupeols gefunden. Ist das Lupeol aber wiederholt umkristallisiert worden, so liegt sein Schmelzpunkt höher, bei 211–212°. Auch für den Schmelzpunkt des Lupeolbenzoates hat Likiernik eine zu niedrige Zahl angegeben (250°), ebenso für den des Lupeolacetates. Das starke Ansteigen des Schmelzpunktes, welches sich bei den Lupeolpräparaten nach häufiger Wiederholung des Umkristallisierens bemerkbar macht, würde am leichtesten durch die Annahme zu erklären sein, daß in dem Rohprodukte ein dem Lupeol sehr ähnlicher Körper als Beimengung sich findet, dessen Entfernung erst durch öfteres Umkristallisieren gelingt. (Ztschr. physiol. Chem. 1904, 41, 474.) ω

Über das Pankreasnucleoproteid.

Von P. A. Levene und L. B. Stockey.

Die Untersuchungen von I. Bang, der sowohl aus dem Pankreasnucleoproteid, als auch direkt aus der Drüse die Guanylsäure erhielt, ließen vermuten, daß das Pankreasnucleoproteid eine Eiweißverbindung der Guanylsäure sei. Es ist nun aber dem einen der Verf. gelungen, in der Pankreasdrüse eine Substanz von der Natur der komplizierten Nucleinsäure aufzufinden, durch welchen Befund die Natur des Nucleoproteides wieder zweifelhaft wurde, so daß es nötig war, festzustellen, ob die Molekel der Substanz auch die komplizierte Säure enthielt. Nachdem

schon W. Jones die Anwesenheit von Adenin in Hammarstens Proteid festgestellt hatte, war noch zu entscheiden, ob in dieser Molekel auch Pyrimidinbasen vorkommen. Es gelang den Verf., aus dem Nucleoproteid eine Substanz zu erhalten, die sich bei der Analyse als ein Gemisch von Thymin und Uracil erwies. Man wird also annehmen müssen, daß auch das Pankreasnucleoproteid ein Derivat einer komplizierten Nucleinsäure ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 404.) ω

Über Salmin und Clupein.

Von A. Kossel und H. D. Dakin.

Die Verf. können die Erweiterung der Salminmolekel, wie Abderhalden, welcher noch Alanin und Leucin fand, angibt, nicht als richtig anerkennen, denn die erneuten Untersuchungen ergaben keine Bestätigung der Befunde Abderhaldens. Die Verf. fanden mit der Estermethode nur denselben Körper wieder, den sie bereits auf andere Weise unter den Spaltungsprodukten des Salmins nachgewiesen hatten, und der, wie es scheint, bei den Versuchen Abderhaldens nicht aufgetreten war. Alanin und Leucin konnten nicht nachgewiesen werden, selbst nachdem auch die alkoholische Fraktion demselben Veresterungsverfahren unterworfen war. Auch haben die Verf. bei keinem ihrer Versuche Beobachtungen gemacht, welche auf die Anwesenheit von kohlenstoffreicheren Amidosäuren oder von Asparaginsäure hindeuteten. Die abweichenden Ergebnisse Abderhaldens sind wahrscheinlich auf die Beschaffenheit des untersuchten Salminpräparates zu beziehen. Die weiteren Versuche der Verf. bestätigten das Vorkommen der von A. Kossel unter den Spaltungsprodukten dieses einfachsten Eiweißkörpers nachgewiesenen α -Pyrrolidincarbonsäure. Die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte des Salmins ergab: Arginin 87,4 Proz., Serin 7,8 Proz., Amidovaleriansäure 4,3 Proz., Pyrrolidincarbonsäure 11,0 Proz. Bei Untersuchung des Clupeins fanden die Verf. Arginin, Amidovaleriansäure, Serin, Alanin und Pyrrolidincarbonsäure. Das Clupein ist somit dem Salmin sehr ähnlich zusammengesetzt, es stellt aber bereits eine etwas reichhaltigere Kombination der Bruchteile der Eiweißmolekel dar, da es an Stelle der fünf Gruppen des Salmins deren sechs enthält. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 407.) ω

Über 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin. Von Wilhelm Traube und Ludwig Herrmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2267.)

Über Nitroso-*m*-phenylendiamin. Von K. Bertels. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2276.)

Über α -Anhydropulegonhydroxylamin. Von F. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2282.)

Über die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs. — Zur Theorie der Pseudosäuren. Von J. von Zawidzki. Polemik gegen Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2289, 2298.)

Zur Kenntnis der Styrole. (VI. Mitteilung.) Von Aug. Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2301.)

Über Umlagerungen in der Urazolreihe. II. Von M. Busch und Erich Opfermann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2333.)

Über die Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsäuren Salze der aromatischen Amine. Von K. Fries. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2338.)

Lupinidin und Spartein. Von Rich. Willstätter und Wilhelm Marx. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2351.)

Über 9-Diphenylxanthen. Von Fritz Ullmann und Gadiant Engi. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2367.)

Über fettaromatische Diazoamidverbindungen (Triazene). Von Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2374.)

Über Äthyläpfelsäure. Von Fr. Fichter und Max Goldhaber. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2382.)

Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan. Von D. Vorländer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2397.)

Über den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane. Von Heinrich Biltz und Ernst Küppers. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2398.)

Über das Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und seine Abkömmlinge. Von Carl Bülow. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2424.)

Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Von William Küster und Karl Haas. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2470.)

Zur Kenntnis der Aminoketone. Von Erich Kolshorn. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2474.)

Über Dibenzoyldiazomethan. Von Heinrich Wieland und Siegfried Bloch. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2524.)

Über die optischen Isomeren der β -Dihydrofurfuran- α, α' -dicarbonsäure. Von H. B. Hill und F. W. Russe. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2538.)

Über die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile. Von W. Becker und Julius Meyer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2550.)

Über das 3-Aminophthalanil. Von Hugo Kauffmann und Alfred Beißwenger. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2610.)

Über die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker. Von Rudolf Ofner. Hierüber ist schon kurz berichtet worden¹⁶⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2623.)

¹⁵⁾ Franz. Pat. 341513 vom 21. März 1904.¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 730.

Über das 3,4,2'-Trioxyflavonol. Von S. S. Cohen und St. von Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2627.)

Über das 3,4,3'-Trioxyflavonol. Von St. v. Kostanecki und O. Schleifenbaum. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2631.)

Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren. Von W. Dilthey und E. Last. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2639.)

Einige Triarylbutadiencarbonsäuren. (5. Abhandlung über Butadienverbindungen.) Von Hans Stobbe. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2656.)

Bildung stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiencarbonsäuren. (6. Abhandlung über Butadienverbindungen.) Von Hans Stobbe und V. v. Vigier. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2662.)

Zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe. II. Über einige Derivate des *p*-Diamidodiphenylmethans. Von J. v. Braun, mitbearbeitet von E. Kayser. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2670.)

Darstellung trialkylierter Amidine. Von J. v. Braun. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2678.)

Einige Reaktionen der Chlormethylalkyläther. Von F. M. Litterscheid und K. Timme. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 49.)

Über Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren. Von Rudolph Fittig. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 68.)

Über anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen. Von Alfred Einhorn und August Prettnner. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 210.)

Zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins. Von G. Schultz, G. Rohde und E. Bosch. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 235.)

Über die Kondensationsprodukte aus Pseudophenolen mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen. Von K. Auwers. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 264.)

Untersuchungen über 2,3-Dioxynaphthalin. Von Th. Zincke und K. Fries. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 342.)

Über die Einwirkung von Brom und Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. Von Th. Zincke. XI. Über die Einwirkung von Brom auf *p*-Oxydiphenylmethan. Von Th. Zincke und W. Walter. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 334, 367.)

Die Einwirkung von Pyridin, Chinolin und Chinaldin auf die Brombernsteinsäure. Von L. Debreuil. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 908.)

Die Einwirkung von Pyridin, Chinolin und Chinaldin auf die Dibrombernsteinsäure. Von L. Debreuil. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 914.)

Über das Protocatechusäureanilid. Von Paul Thibault. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 920.)

Über die Konstitution des β -Phenylacenaphthylmethans und über die Konstitution seiner Oxydationsprodukte: β -Benzyl-naphthalinsäure und β -Benzoyl-naphthalinsäure. Von Ch. Dziewonski und M. Wechsler. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 922.)

$\Delta^{1,4}$ -Terpadien-3-oxim-6-on („Nitrosocarvaerol“). Von E. Kremers und J. W. Brandel. (Pharm. Review 1904. 22, 248.)

4. Analytische Chemie.

Über die volumetrische

Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Ferrosulfat.

Von G. Bailhache.

Man bringt in einen geeigneten Kolben auf einem Sandbade 50 ccm titrierter Ferrosulfatlösung (110 g Ferrosulfat, 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure, aufgefüllt auf 1000 ccm) und 30 ccm Schwefelsäure und setzt den einen Hahntrichter und die Kühlschlange tragenden Stopfen auf. In den Trichter gießt man 20 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung, die man langsam zulaufen läßt während der Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um zu kochen. Dann bringt man 10 ccm der zu analysierenden salpetersauren Lösung hinzu und verschließt den Hahn, bevor der Trichter vollständig leer ist. Sobald dann alle Gasentwicklung aufgehört hat, gießt man 5 ccm derselben Natriumbicarbonatlösung auf zweimal hinein, um den Apparat auszuspielen. Nach beendigter Operation wird der Kolben mit siedendem Wasser gefüllt und gut verkorkt. Zum Titrieren kann man die gesamte Flüssigkeit oder einen Teil (200 ccm) verwenden. Man läßt erkalten und füllt auf das Volumen nach. Zur Titration des Ferrosulfates kann Kaliumpermanganatlösung verwendet werden; Verf. gibt jedoch für diesen Zweck einer Bichromatlösung mit 17,85 g des Salzes in 1 l den Vorzug. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 843.)

Die volumetrische

Bestimmung der Stärke von Baryumchloridlösungen.

Von F. H. Alcock.

Die vorgeschlagene Methode besteht im Zusatze eines geringen Überschusses von reinem Natriumsulfat zu der Lösung des Baryumchlorides und im Titrieren des sich ergebenden Natriumchlorides mit eingestellter Silbernitratlösung, indem man neutrales Kaliumchromat als Indikator verwendet. Da das ausgefallene Baryumsulfat die Reaktion nicht beeinträchtigt, so braucht es nicht abfiltriert zu werden. (Pharmaceutical Journ. 1904. 4. Ser. 19, 173.)

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.

Von L. Legler.

Folgendes Verfahren empfiehlt Verf. zumal für Calciumbestimmungen in Wasserproben. Das Calcium wird als Oxalat in ammoniakalischer Lösung gefällt, getrocknet, geglüht und in Salzsäure gelöst. Durch längeres Eindampfen auf dem Wasserbade wird der Überschuß an Salzsäure verjagt und schließlich das Chlor mit Silbernitrat titriert, wobei 1 mg Cl entspricht 0,778 mg CaO oder 0,563 mg Ca. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 567.)

Schwefelbestimmung im Roheisen und Stahl durch Titration mit Jod- und Thiosulfatlösung.

Von L. Fricke.

Eine der elegantesten Bestimmungen im Eisenhüttenlaboratorium ist die Schwefelbestimmung im Eisen und Stahl durch Titration mit Jod und Thiosulfat. Verf. bringt folgende Modifikation in Vorschlag: Man löst 10 g Stahl und 5 g Roheisen in einem Rundkolben ($\frac{1}{2}$ —1 l), indem man aus einem Scheidetrichter 100 ccm Wasser und 75 ccm Salzsäure zufließen läßt und erhitzt. Das Gasabführungsrohr führt zuerst durch einen Kühler, in dem sich die Wasser- und Salzsäuredämpfe größtenteils kondensieren, dann folgen eine trockne Vorlage B und 3 Kolben C, D, E. Der Kolben C ist eine Sicherheitsvorlage für das Zurücksteigen aus D. Kolben D enthält 40 ccm einer Cadmiumacetatlösung (25 g Cadmiumacetat, 200 ccm Eisessig in 1 l). In Kolben E kommen einige ccm derselben Lösung, an welcher man erkennt, daß in D alles absorbiert ist. Sobald die Gasentwicklung aufhört, öffnet man den Hahn des Scheidetrichters und saugt einige Minuten Kohlen-säure hindurch, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und zur Absorption zu bringen. Dann wird der Inhalt von D auf 150 ccm verdünnt und mit einem Überschuß von Jodlösung (7,928 g J + 25 g KJ in 1 l), von welcher jedes ccm 1 mg Schwefel entspricht, versetzt, dazu gibt man 75 ccm verdünnte Salzsäure (850 ccm H₂O + 300 ccm konz. HCl, spez. Gewicht 1,124) und titriert, nachdem man etwa 2 ccm Jodzinkstärkelösung hinzugefügt hat. Man titriert mit einer Thiosulfatlösung (15,526 g Na₂S₂O₃ + 2 g (NH₄)₂CO₃ in 1 l) zurück und berechnet aus der Differenz den Prozentgehalt an Schwefel. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 891.)

Fluorbestimmung in der Martinschlacke.

Von L. Fricke.

5 g Martinschlacke werden fein gerieben und mit der 5—6-fachen Menge Kaliumcarbonat $\frac{1}{2}$ —1 Std. im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze löst man in Wasser und filtriert. Die wässrige Lösung, welche alles Fluor als Fluorkalium, daneben noch Kaliumphosphat und Kaliumsilicat enthält, wird durch Kochen mit Ammoniumcarbonat zersetzt, Tonerde und Kieselsäure werden abfiltriert. Zur Entfernung von Kieselsäureresten und der Phosphorsäure erhitzt man das Filtrat mit einer Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak, dampft ab und trocknet bei 120°, dann nimmt man mit Wasser auf, filtriert Zinkphosphat, Zinksilicat und Zinkcarbonat ab und wäscht mit 2-proz. Kaliumcarbonatlösung nach. Zum Filtrat giebt man 1— $\frac{1}{2}$ g Chlorcalcium, säuert mit Essigsäure an, treibt die Kohlensäure aus, setzt Kalilauge im Überschusse zu und macht schwach essigsauer. Der entstehende Niederschlag enthält alles Fluor als Fluorcalcium neben etwas Calciumphosphat; er wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und als CaF₂ + Ca₃P₂O₈ geglüht. Die Fluorbestimmung geschieht indirekt, indem man im Rückstande die Phosphorsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke schließt man gleich im Platintiegel den Rückstand mit Schwefelsäure auf, versetzt mit Wasser, stumpft mit Ammoniak ab und fällt die Phosphorsäure mit Molybdänlösung. Ist der Molybdänniederschlag gering, so titriert man ihn mit Bleiacetat, im anderen Falle fällt man mit Magnesiummischung. Der Prozentgehalt an Fluor beträgt $x = \frac{48,72}{s} (a - 1,392 d)$. Hierbei ist a die Summe von CaF₂ + Ca₃P₂O₈, d ist die Menge Mg₂P₂O₇, s die angewandte Substanz. Zur Kontrolle, daß der Rückstand wirklich nur aus CaF₂ + Ca₃P₂O₈ besteht, kann man das Filtrat vom Molybdänniederschlage auf 250 oder 500 ccm auffüllen und in 100 oder 200 ccm den Kalk bestimmen. Nennt man die gefundene CaO-Menge c, so ist $x = \frac{67,857}{s} (c - 0,7543 d)$. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 889.)

Zur Manganbestimmung in Erzen.

Von C. B.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans ist es sehr störend, daß der Niederschlag von Schwefelmangan nur sehr schwer vom Filter geht. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wäscht man das Schwefelmangan auf dem Filter so lange mit absolutem Alkohol, bis alles Schwefelammonium verdrängt ist, d. h. bis das Filter vollständig weiß ist. Man hält den Trichter dabei bedeckt. Dann verdrängt man den Alkohol durch Äther und läßt den Niederschlag an einem warmen Orte stehen. Hierdurch wird der Niederschlag ganz pulverig und geht leicht vom Filter. Es macht dabei keinen Unterschied, ob das Mangan grün oder rot gefällt wurde. Der Manganniederschlag trocknet auf diese Weise sehr schnell. — Zur Bestimmung von Mangan in Eisenerzen

empfehlte Verf., die Erze mit Flußsäure und Schwefelsäure aufzuschließen, diese zu verdampfen, mit Salzsäure aufzunehmen und Mangan wie üblich zu titrieren. — Sind bei der Gewichtsanalyse durch die Gegenwart von Schwefelsäure Störungen zu befürchten, so setzt man beim Aufschließen zu der Flußsäure eine gemessene Menge Schwefelsäure, fügt später eine äquivalente Menge Baryumchloridlösung hinzu und verfährt wie gewöhnlich. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 835.) u

Die Bestimmung von Molybdän in Stahl und in Stahlbereitungslegierungen.

Von Frederick van Dyke Cruser und Edmund H. Miller.

Nach Besprechung einiger bekannter Methoden auf Grund ihrer hierüber angestellten Versuche empfehlen die Verf. folgende von ihnen ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Molybdäns im Stahl. Man löst etwa 1 g Bohrspäne in 80 ccm „Siliciumgemisch“ (500 ccm konzentrierte Salpetersäure, 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1500 ccm Wasser) in einer Porzellankasserolle, indem man erst wenig hinzugibt, da die Reaktion heftig ist. Man dampft bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyddämpfen ab, läßt erkalten und gibt 50 ccm heißes Wasser hinzu. Man erhitzt zum Kochen, damit die Salze in Lösung gehen. Die Lösung gießt man in eine Druckflasche und fügt 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Man verdünnt die Lösung auf etwa 200 ccm und leitet durch sie einen sehr raschen Strom Schwefelwasserstoff, bis sich ein Niederschlag sammelt. Danach verschließt man die Flasche und erhitzt sie im Wasserbade auf 100° C. 1—2 Std. Man läßt erkalten, leert den Inhalt in ein Becherglas aus und spült die Flasche aus. Nun wird durch einen Goochtiiegel abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure (1:50), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, ausgewaschen. Den Niederschlag und den Asbest nimmt man mit einem Glasstabe rasch ab, bringt beides in eine kleine Kasserolle und wäscht den Goochtiiegel mit Wasser aus. Man gibt 10 ccm konzentrierte Salzsäure, 5 ccm konzentrierte Salpetersäure und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und dampft so lange ab, bis sehr reichlich Schwefeltrioxyddämpfe entweichen, wobei man Luft durch die Lösung bläst. Man läßt erkalten, gibt 50 ccm Wasser hinzu, danach Ammoniak im Überschuß und filtriert den Asbest und etwas Eisenhydroxyd ab. Danach wäscht man ordentlich mit heißem Wasser aus. Das Filtrat wird hierauf angesäuert, durch einen Reduktor laufen gelassen und mit Kaliumpermanganat titriert. — Liegt Ferromolybdän vor, so löst man 4—5 g von diesem in 180—200 ccm „Siliciumgemisch“, gießt die Lösung in eine geeichte Literflasche und verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke. Man mißt je 50 oder 100 ccm ab und dampft bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyddämpfen ab, worauf man weiter wie beim Molybdänstahl verfährt. — Von Molybdänmetall löst man 2—3 g im „Siliciumgemisch“, gibt konzentrierte Salzsäure hinzu und erhitzt einige Zeit. Man verdünnt mit Wasser und filtriert in eine Literflasche. Das Filter wird verbrannt, mit Salpetersäure in einem Platintiegel angefeuchtet, indem man möglichst wenig erhitzt, und schmilzt den Rückstand mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze löst man in heißem Wasser und gibt sie zu der Lösung in der Flasche. Man läßt erkalten und verdünnt bis zur Marke. Man nimmt je 50 ccm und verfährt wie beim Molybdänstahl weiter. — Falls Wolfram zugegen ist, löst man den Stahl im Siliciumgemisch und dampft bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyddämpfen ab, läßt erkalten, gibt 50 ccm heißes Wasser und 5 g Weinsäure hinzu und erhitzt zum Kochen. Man filtriert in die Druckflasche ab und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Sodann spült man den Rückstand zurück in die Kasserolle und wiederholt die Behandlung mit „Siliciumgemisch“ und Weinsäure wie vorher. Man filtriert wieder in die Druckflasche ab und verfährt nach dem Auswaschen, wie oben beschrieben ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 675.) r

Ein neues Reagens auf Eisen in Kupfer.

Von Crouzel.

Um Eisen im Kupfersulfat, das für die Behandlung von Kryptogamenkrankheiten des Weinstocks dienen soll, nachzuweisen, löst Verf. das auf Eisen zu prüfende Kupfersulfat in destilliertem Wasser derart, daß man eine $\frac{1}{10}$ -Lösung erhält, und stellt sich eine ebenso starke Lösung von Natriumhyposulfit her. Nun gibt man in einem Reagenrohr gleiche Mengen der beiden Lösungen zusammen und schüttelt. Wenn das Kupfersulfat rein ist, so ist nach etwa 2 Std. ein schwach gelb gefärbter hellgrüner Niederschlag entstanden; nach 24 Std. wird der Niederschlag zeisiggelb, und die Rohrwandung ist mit gelben Kristallen besetzt, die aus dem Doppelhyposulfit von Kupferoxydul und Natrium bestehen, dessen Formel $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_2)$, $3(\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ ist, und das unter dem Namen „Lenz'sches Salz“ bekannt ist. Wenn das Kupfersulfat mit Eisensulfat verunreinigt ist, so besteht der Niederschlag zum Teil aus einem ockergelben Absatz, welcher sehr gut von dem Gelb des Lenz'schen Salzes absticht. Der ockerfarbene Niederschlag ist ein sekundäres Produkt, welches sich während der Reaktion gebildet hat und basisches Eisenoxydsulfit ist: $(\text{SO}_3)_3\text{Fe}_3 + 8\text{Fe}_2\text{O}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$.

Ein rascheres und sicheres Mittel besteht darin, daß man zur Kupfersulfatlösung einen Überschuß der Natriumhyposulfitlösung hinzugibt, so daß sich das Lenz'sche Salz wieder auflöst und man eine farblose Lösung erhält. Kaliumferrocyanidlösung ruft nun sofort einen blaßblauen Niederschlag hervor, welcher beim ruhigen Stehen dunkler und preußischblau wird, wenn Eisen vorhanden ist, während der Niederschlag grauweiß ist, wenn kein Eisen zugegen ist. Anwesenheit von Zink gibt sich durch einen käsigen Niederschlag zu erkennen. Wenn Natriumhyposulfit in der Kupfersulfatlösung nicht im Überschuß vorhanden ist, so bildet sich auf Zusatz von 90-grad. Alkohol unmittelbar ein zeisiggelber Niederschlag, wenn das Kupfer eisenfrei ist, und ein dunkelgelber, wenn Eisen vorhanden ist. (Répert. Pharm. 1904. 3. Sér. 16, 338.) r

Nickelprobe.

Von Andrew M. Fairlie.

In Anschluß an die Mitteilung von Donald Clark¹⁷⁾, in welcher angegeben war, daß die Cyankaliumtitrationmethode bei Gegenwart von Kupfer, Zink und Mangan nicht anwendbar sei, gibt Verf. eine in der Praxis bei der Untersuchung von Neusilber angewandte Methode, welche die Anwendung jener Titration gestattet. Man verfährt, wie folgt: Man löst die Legierung in Salpetersäure, macht ammoniakalisch, säuert mit etwas Schwefelsäure an, erhitzt auf 90° und setzt 10 ccm einer Lösung von schwefeliger Säure und 2 g Ammoniumsulfocyanat hinzu. Das Kupfer fällt als Cuprosulfocyanat weiß aus, wird abfiltriert und nach beliebiger Methode bestimmt. Das Filtrat macht man wieder ammoniakalisch, säuert dann mit Zitronensäure, besser mit Ameisensäure an und leitet kalt 10 Min. lang Schwefelwasserstoff ein. Zinksulfid muß dabei ganz weiß ausfallen. Den Niederschlag filtriert man ab, löst ihn in verdünnter Salzsäure und bestimmt Zink als Phosphat. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mit Salpetersäure gekocht, filtriert und das Nickel nach Zusatz von Ammoniak und Silberjodid als Indikator mit Cyankalium titriert. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 5.) u

Einige Methoden zum Nachweise von Kobalt und Nickel.

Von Stanley R. Benedict.

Verf. behandelt zwei Methoden, die eine für den Nachweis von Nickel allein, die andere für den Nachweis von Nickel und Kobalt. Das Verfahren der ersten Methode ist folgendes: Man behandelt die Lösung mit überschüssigem Natriumsuperoxyd und erhitzt zum Sieden. Dieses oxydiert nach Kassner¹⁸⁾ das Kobalt, aber nicht das Nickel. Man filtriert, wäscht den Niederschlag, bis er vollkommen kalt ist, aus und gießt auf das Filter eine kalte gesättigte Oxalsäurelösung, was man 2 oder 3 mal wiederholt. Zum Filtrate gibt man ein paar Tropfen verdünnte Kaliumferrocyanidlösung und danach einen geringen Überschuß von Natriumhydroxyd. Wenn Nickel zugegen ist, so wird es durch das Ferrieyanid oxydiert, und ein schwerer schwarzer Niederschlag von Nickelhydroxyd tritt auf, oder, falls nur eine kleine Menge Nickel anwesend ist, dunkelt sich die Lösung beträchtlich. — Das Verfahren zum Nachweise der beiden Metalle ist folgendes: Man löst die Sulfide in konzentrierter Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, erhitzt gelinde, um freie Säure auszutreiben, und löst in etwas Wasser. Zu etwa 3 ccm dieser Lösung gibt man in einem Reagenrohr 6—8 ccm Natronlauge und schüttelt ordentlich durch. Wenn sich das Kobalt im Überschusse befindet, wird der Niederschlag dunkelblau gefärbt sein; ist Nickel in sehr kleiner Menge zugegen, so wird sich die Farbe nicht sofort in ein glänzendes Rosarot verwandeln, d. h. innerhalb 4—5 Sek. Wenn jedoch das Nickel in großer Menge vorhanden ist, so wird der Farbenwechsel auf $\frac{1}{2}$ Std. und mehr verzögert, wobei die Farbe niemals glänzend rosarot wird, sondern in ein schmutziges Grau umschlägt. Wenn Nickel fehlt, so tritt der Farbenwechsel praktisch augenblicklich ein. Falls das Nickel sich im Überschusse vorfindet, wird der Niederschlag nicht dunkelblau sein, sondern eine grüne Farbe haben, welche einen mehr oder weniger bläulichen Ton zeigen wird, was von der Menge des vorhandenen Kobaltes abhängt. Fehlt Kobalt, so wird der Niederschlag blaßgrün sein und beim Stehen auch so bleiben. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 695.) r

Über die Trennung des Palladiums in mineral-saurer Lösung durch Hydrazin. (V. Mitteilung.)

Von P. Jannasch und L. Rostosky.

Die Verf. haben versucht, das Hydrazin zu benutzen als Reagens zur Trennung des Palladiums von folgenden Metallen: Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium, Mangan, Chrom, Uran, Molybdän, Wolfram, Cadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber und Platin. Zu positiven Resultaten gelangten sie bei den Trennungen des Palladiums von Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Cd, Cr, Mo, W, U, Co, Ni, As, Sb und Sn, dagegen lieferten Pb, Bi, Cu, Hg, Ag und Pt nur negative Resultate, was mit der von Neumann u. a. aufgestellten Theorie der elektrischen Spannungsreihe in gutem Einklange steht. Die Verf.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 206.

¹⁸⁾ Arch. Pharm. 1894. 232, 226.

machten nämlich bald die Beobachtung, daß Metalle wie Quecksilber, Kupfer, Silber u. a., die in saurer Lösung durch Hydrazinsalze nicht gefällt werden, bei Gegenwart von Palladium zum Teil sogar quantitativ ausfielen. Sie führen diese Erscheinung auf den katalytisch aus dem überschüssigen Hydrazin entstandenen Wasserstoff zurück, der bekanntlich als Palladiumwasserstoff aus Sublimatlösung metallisches Quecksilber auszufällen vermag. Da das Reduktionspotential des Hydrazins noch nicht näher bekannt ist, so lassen sich theoretisch hierüber keine genauen Voraussagen anstellen. Im Laufe der Untersuchung haben sich bei den Versuchen der Trennung des Palladiums von den verschiedenen Metallen Übereinstimmungen ergeben, die die Verf. veranlaßten, die Trennungen in einzelne Gruppen zusammenzustellen (I. Gruppe: Al, Cr, U, Mo, W; II. Gruppe: Erdalkalien; III. Gruppe: Mn, Ni, Co, Cd, Cu; IV. Gruppe: Sb, As, Sn; V. Gruppe: Hg, Pb, Bi, Ag, Pt, Au), die jede für sich besprochen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2441.) β

Eine Methode

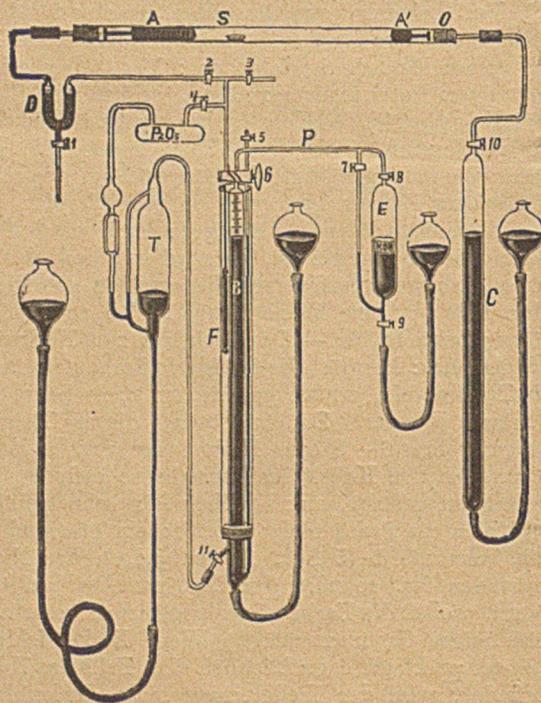
zur raschen Analyse gewisser organischer Verbindungen.

Von John Norman Collie.

Die vom Verf. beschriebene Methode ist eine Modifikation der zuerst von Saussure und Prout angeregten Methode¹⁹⁾. Diese Autoren beschrieben damals einen Apparat zur Bestimmung der Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff in einer organischen Verbindung durch die Verbrennung eines bekannten Gewichtes der Substanz in einem bekannten Volumen Sauerstoff. Verf. führt nun die Bestimmung in dem nebenstehend abgebildeten Apparate in folgender Weise aus: Eine sorgfältig abgewogene Menge der zu analysierenden Substanz wird in einem Schiffchen *S* in das Verbrennungsrohr bei *O* hineingeschoben. Die Quecksilberpumpe *T* wird durch Schließen des Hahnes 4 und durch Ableiten aller Luft durch Hahn 11 nach *B* luftleer gemacht. Das Quecksilber läßt man in *B* hochsteigen, bis alle Luft ausgetrieben ist; dann wird Hahn 6 geschlossen. Durch Öffnen der Hähne 3 und 4 wird Sauerstoff in das Verbrennungsrohr geleitet, und die verdrängte Luft läßt man durch Herausnehmen des Hahnes 10 entweichen, indem man das Quecksilber im Behälter *C* in gleiche Höhe mit dem Hahn 10 bringt. Sobald Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohr austritt, wird der Hahn 10 wieder eingesetzt. Nun wird Hahn 3 ge-

schlossen, und man läßt allen Sauerstoff in die Quecksilberpumpe eintreten, indem man Hahn 4 öffnet. Das Volumen wird dann unter Atmosphärendruck abgelesen, und die Temperatur des Wassers im äußeren Mantel, welcher das Meßrohr *B* umgibt, am Thermometer *F* notiert. Sodann wird der Barometerstand bestimmt. Nun wird Hahn 4 geschlossen und 6 geöffnet, so daß der Sauerstoff wieder in das Verbrennungsrohr eintreten kann. Das Verbrennungsrohr kann nun bei *A* und *A'* erhitzt werden, wo mit Kupferoxyd

(aus Kupfernitrat dargestellt) bekleideter Asbest liegt. Sobald beide Enden des Rohres rotglühend sind, können alle Brenner unter dem Verbrennungsrohr angezündet werden, worauf die Substanz im Schiffchen *S* so rasch wie möglich verflüchtigt wird. Während dies geschieht, wird Hahn 6 etwas geöffnet, so daß der Dampf der Substanz mit Sauerstoffgemisch über den rotglühenden Asbest und die Kupferoxyde hinwegzieht. Hähne 6 und 10 werden dann völlig geschlossen, wobei das Quecksilber in *B* und *C* 2—3 Min. lang abwechselnd rasch steigt und fällt. Das meiste durch die Verbrennung der Substanz entstandene Wasser wird in der Röhre *D* absorbiert, welche mit Bimsstein gefüllt ist, den man mit Schwefelsäure durchfeuchtet hat. Die eigentliche Verbrennung der Substanz soll weniger als 5 Min. dauern. Das Quecksilber in *B* läßt man nun bis zum Hahn 6 hochsteigen, welcher geschlossen wird. Den Hahn 4 öffnet man langsam, so daß das Gas, bevor es in die Pumpe eintritt, durch nicht zu rasches Hinwegleiten über Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden kann. Sobald das Quecksilber in *C* bis zum Hahn 10 gestiegen ist, muß dieser geschlossen

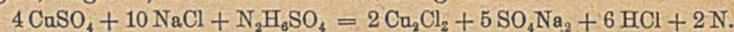


werden. Alles Gas kann nun in die Meßröhre *B* gepumpt werden. Hierauf läßt sich sein Volumen ablesen. Zur Absorption des Kohlendioxydes wird das Gas nunmehr in das Gefäß *E* übergeführt, und zwar durch das Rohr *P*, welches eine kapillare Bohrung haben muß. Durch Heben und Senken des mit *E* verbundenen Gefäßes wird das Kohlendioxyd sehr bald absorbiert, und das übrig bleibende Gas wird darauf nach *B* zurückgebracht. Das Volumen des Gases wird nun zum letzten Mal gemessen. (Journ. Chem. Soc. 1904. 85, 1111.) γ

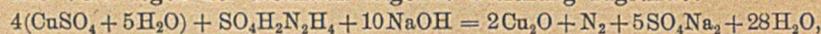
Verwendung von Hydrazinsulfat bei gasometrischen Analysen.

Von J. de Girard und A. de Saporta.

Purgotti²⁰⁾ hat bereits das Hydrazinsulfat für die Bestimmung von Kupfersalzen verwendet, die Verf. haben aber zu allererst festgestellt, daß untenstehende Gleichung, welche jener für den Verlauf der Reaktion angibt, ungenau, wenn nicht unvollständig ist:



Die Verf. legen der Reaktion folgende Gleichung zugrunde:



so daß 4 Mol. kristallisiertes Kupfersulfat, welche 998 wiegen, 1 Mol. Stickstoff vom Gewicht 28 frei machen. Die Ausführung gelingt sehr gut mit dem landwirtschaftlichen Calcimeter von Trubert. Die zu bestimmende, das Kupfersalz enthaltende Lösung wird in den Apparat nebst der Hydrazinsulfatlösung eingeführt und das geeichte Meßgefäß mit Natronlauge von 36° Bé. gefüllt. Es empfiehlt sich, kleine Mengen der Natronlauge auf das Gemisch einwirken zu lassen und den Kolben mit kaltem Wasser zu umgeben. Mit 2 g Sulfat, die in 30—50 ccm Wasser gelöst sind, und denen man 12—15 ccm einer 3 Proz. Hydrazinsulfat enthaltenden Lösung, sowie etwa 20 ccm Natronlauge, letztere tropfenweise, hinzugegeben hat, erhält man eine Gasentwicklung von etwa 50 ccm, die nach Druck und Temperatur sich ändert. — Auch ist es den Verf. gelungen, das Hydrazinsulfat auf die gasometrische Bestimmung der Glykose anzuwenden zu können. Man läßt zunächst unter den gewöhnlichen Konzentrationsbedingungen ein abgemessenes Volumen der zuckerhaltigen Lösung auf einen Überschuß von Pasteurscher Flüssigkeit einwirken, die einige Zeit im Sieden erhalten wird, und filtriert dann die siedende Lösung, wäscht das gebildete Kupferoxydul mit heißem Wasser aus und löst es wieder mit einigen Tropfen eines Gemisches aus mit siedendem Wasser verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. Nun liegt der obige Fall vor (Bestimmung von Kupfersulfat). — Ferner läßt sich das Hydrazinsulfat noch zu anderen gasometrischen Bestimmungen verwenden. Es sei seine direkte Einwirkung auf Natriumnitrit erwähnt: 5 ccm einer 3-proz. Hydrazinlösung entwickeln bei der Behandlung mit 10 ccm einer 3-proz. Natriumnitritlösung in der Kälte 29,5 ccm Stickstoff: $2\text{NaNO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 905.) γ

Fraktionierte Verbrennung

wasserstoffhaltiger Gasmengens über erhitztem Palladiumdraht.

Von F. Richardt.

Es war die Aufgabe gestellt, die Temperaturgrenze zu bestimmen, bei welcher Wasserstoff neben Methan bzw. Äthan in Luftmischung an erhitztem Palladiumdraht (Buntes Vorschlag) vollkommen verbrennt, ohne daß der andere Bestandteil angegriffen wird. Für Methan liegt diese Grenze bei 450°, man kann aber bei raschem Überleiten selbst bis 650° erhitzen ohne nennenswerten Methanverlust. (Journ. Gasbeleuchtung 1904. 47, 566, 590.) γ

Blaubestimmung im Roheyan nach W. Feld.

Von R. Witzeck.

Nach der neuen Methode, deren Überlegenheit gegenüber den älteren nach Knublauch und Drehschmidt bestätigt wird, bringt man das gesamte Cyan nach seiner Überführung in freie Blausäure zur Destillation und titriert die in Lauge aufgefangene Säure mit Silbernitrat. Verf. gibt einen vereinfachten Destillationsapparat an, bestehend in einem Schottischen Rundkolben von 700 ccm Inhalt, aufgesetztem Tropftrichter und Tropfenfänger mit anschließendem Kühler, Erlenmeyerkolben und Dreikugelhöhren als Vorlage. Zur Prüfung werden 2 g Gasreinigungsmasse (oder 0,5 g Cyanschlamme) mit 1 ccm $\frac{1}{2}$ -FeSO₄-Lösung und 5 ccm $\frac{3}{4}$ -Natronlauge 5 Min. lang fein zerrieben, mit 30 ccm $\frac{3}{4}$ -MgCl₂-Lösung und etwa 200 ccm heißem Wasser in den Destillationskolben gespült, 5 Min. gekocht und mit 100 ccm kochender $\frac{1}{10}$ -HgCl₂-Lösung versetzt. Man kocht wieder 10 Min., verbindet den Kolben mit dem Destillationsapparate und läßt aus dem Tropftrichter 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure hinzufließen, womit man etwa $\frac{1}{2}$ Std. destilliert. Die Vorlage (mit Kugelrohr) enthält 20 ccm $\frac{3}{4}$ -Natronlauge. Wenn das Destillat trüb ist, wird es mit Bleicarbonat entschweifelt. Titration erfolgt nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodkaliumlösung mit $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ bis zum Auftreten milchiger Trübe; 1 ccm = 0,009556 g Berlinerblau, Fe₇(CN)₁₈. (Journ. Gasbeleuchtung 1904. 47, 545.) γ

¹⁹⁾ Philos. Transactions 1827.

²⁰⁾ Bull. Soc. Chim. 1897. 3. Sér. 18, 953; Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 116.

Beitrag zur Analyse von Rosenölen.

Von P. Jeancard und C. Satié.

Die Verf. haben Rosenöle untersucht, welche mit und ohne Kohobation erhalten worden waren, sowie Öle, welche bei der Destillation der grünen Teile der Rosen sich ergeben hatten. Auch haben die Verf. ein durch Destillation der Teerosen erhaltenes Öl untersucht. Dieses Öl, welches einen ganz besonderen Geruch hat, enthält 72—74 Proz. Stearopten, obgleich sein Gefrierpunkt nur 23,5° ist. Dieses Stearopten aber besteht aus zwei Körpern, von denen der eine bei etwa 14°, der andere bei etwa 40° schmilzt. Dieses Stearopten scheint wie das aus dem Öle der Kelche erhaltene zusammengesetzt zu sein. Aus der Untersuchung der Verf. geht wieder einmal hervor, daß es wenig rationell ist, die Rosenöle einzig und allein nach dem Gefrierpunkte zu bewerten. Dieser steht nicht notwendigerweise mit dem Gehalte an Stearopten in Beziehung. Am besten ist es nach Ansicht der Verf., ein Öl mindestens nach seinem Gehalte an Stearopten und Citronellol zu charakterisieren. Diese Bestimmungen lassen sich leicht und hinreichend genau mit etwa 10 g Öl ausführen. Die Verf. wägen 10 g Öl in ein Becherglas ein, setzen 50 ccm Aceton hinzu und kühlen auf etwa -10°, ohne zu schütteln, ab. Hierauf gießen sie die Flüssigkeit auf ein Filter ab, das sich in einem mit Kühlgemisch umgebenen Trichter befindet, waschen mehrmals mit Aceton aus und saugen das Stearopten ab. Das tarierte Filter wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; sein Gewicht gibt dann dasjenige des Stearoptens an. Die abgesaugte Flüssigkeit wird abermals abgekühlt. Wenn die erste Abkühlung gut ausgeführt war, so gibt die zweite nichts mehr ab. Dann destilliert man das Aceton in einem gewogenen Kolben ab, der mit einem kleinen Destillationsaufsatze versehen ist. Die Destillation wird im Vakuum zu Ende geführt. Zwischen dem Gewicht des so gefundenen Eläoptens und dem aus der gewogenen Menge des Stearoptens hergeleiteten ist der Unterschied kleiner als 1 Proz. Es ist nun leicht, die verschiedenen Konstanten des Eläoptens zu bestimmen, deren wichtigste sicher der Gehalt an Citronellol ist. Die Verf. nehmen jetzt folgende Gehaltsgrenzen an:

	Öl aus der Provence	Öl aus Bulgarien
Stearopten 30—35 Proz. 18—23 Proz.
Citronellol im Eläopten 20—28 „ 30—40 „

(Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 934.)

Beiträge zur Untersuchung

von Melassefuttern auf Fettsubstanz und Zucker.

Von D. J. Hissink-Goes.

Da die von C. Müller vorgeschlagene und vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchstationen im Deutschen Reiche 1899 angenommene Methode zur Fettbestimmung in Melassefuttermitteln gänzlich versagt, wenn der Melasse Leinmehl zugesetzt worden ist, so versuchte Verf., ob sich in solchem Falle die von W. Schmidt zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch vorgeschlagene Salzsäuremethode nicht mit Erfolg anwenden lasse. Zuerst wurde die Menge Salzsäure ermittelt, mit welcher das Leinmehl gekocht werden muß. Verf. fand, daß 3 g Leinmehl mit 75 ccm Wasser und 75 ccm Salzsäure im Erlenmeyerkolben 2 Std. am Rückflußkühler gekocht werden mußten, wenn die Filtration durch ein entfettetes Filter glatt gehen sollte. Nachdem bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen war, wurde 4 Std. vorgetrocknet (bei 80—85°), die Menge alsdann in dem Filter gut fein gedrückt und mit dem Filter in eine geeignete Hülse gebracht oder erst im Mörser so viel wie möglich zerrieben, das Filter in kleine Stückchen geschnitten und Stoff nebst Papier in die Hülse gebracht, nochmals 2 Std. im Gastrockenschranke bei nahezu 100° getrocknet und endlich im Soxhletapparat ungefähr 7 Std. mit Äther extrahiert; zum Vergleich wurde in demselben Leinmehl auch auf die gewöhnliche Weise das Fett bestimmt und dabei erhalten: Übliche Methode 6,69 Proz. Fett; Salzsäuremethode 7,21 Proz. Fett. In ganz ähnlicher Weise wurden nun die Melassefuttern untersucht, und zwar wurden nach Vortrocknen während 3 Std. bei ungefähr 80° und Zermahlen auf der Grusonischen Mühle 5 g dieses Pulvers a) ohne vorgehende Aussüßung nach dem Trocknen im Gastrockenschranke während 50 Std. im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, b) nach Aussüßung mit Wasser und weiterer Behandlung, wie vorgeschrieben, 7 Std. im Soxhletapparat mit Äther extrahiert; c) 2 Std. gekocht mit 100 ccm 10-proz. Salzsäure und 50 ccm Wasser und weiter behandelt wie das Leinmehl. Wie zu erwarten war, wurde nach b) mehr Fett extrahiert als nach a), aber gleich wie beim Leinmehl wurde auch bei den Melassen der Fettgehalt bei der Salzsäuremethode höher gefunden als bei der üblichen Müllerschen Methode. Auch Verf. ist, wie Beger, der Ansicht, „daß die nach der üblichen Methode gewonnenen Fettzahlen nur als vergleichende Werte gelten können, und daß also diese übliche Methode der Fettbestimmung in den Futtermitteln noch weit davon entfernt ist, eine einwandfreie zu sein.“ — Auch die Bestimmung des Zuckers ist in der Leinmehlanalyse nach den Verbandsvorschriften unmöglich; Verf. versuchte daher zuerst, der Melasse durch Dekantieren mit Wasser den Zucker zu entziehen, aber dies war lästig und zeitraubend und gab zu niedrige Resultate. Daher

verfuhr er in folgender Weise: 25 g Melasse wurden in einer 500 ccm-Flasche mit 400 ccm Wasser während einer halben Stunde im Schüttelapparat geschüttelt, mit Wasser aufgefüllt, 1/2 Std. stehen gelassen, wonach 200 ccm der überstehenden weißen Flüssigkeit mit der Pipette in einen 250 ccm-Kolben gebracht wurden. Weiter wird nach der holländischen Methode verfahren: Bleiessig zusetzen, filtrieren, Natriumcarbonat zusetzen, filtrieren, neutralisieren mit Salzsäure, mit 30 ccm $\frac{N}{10}$ -Salzsäure 1/2 Std. im heftig kochenden Wasserbade invertieren, abkühlen, neutralisieren mit 30 ccm $\frac{N}{10}$ -Natronlauge und Bestimmen des Zuckers in dieser Lösung gewichtsanalytisch nach Meißl-Allihn. In einer Melasse wurden nach der Schüttelmethode gefunden 17,4 Proz., nach der offiziellen Methode 16,8 Proz. Rohrzucker. (Landw. Versuchsst. 1904. 60, 125.) ω

Die Verwendbarkeit

der Orcinprobe von Bial zum Nachweis der Glykuronsäure.

Von E. C. van Leersum.

Glykose, sowie Glykuronsäure liefern beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure und Eisenchlorid unter den Spaltungsprodukten Furfurol, und dieses gibt, wie entgegen einer Angabe von Neuberg festgestellt wird, auch in reinem Zustande, durch Spaltung des *p*-Nitrophenylhydrazons dargestellt, die Orcinreaktion mit oder ohne Gegenwart von Eisenchlorid. Mit dem Bialschen Reagens tritt denn auch die Reaktion bei Anwesenheit von Glykose ein, und zwar schon durch die minimale Menge in normalen Harnen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 510.) ρ

Zur Thiophenreaktion mit Nitrose-Schwefelsäure.

Von C. Liebermann und B. Pleus.

Veranlaßt durch die Mitteilung von C. Schwalbe²¹⁾ haben die Verf. verschiedene Kokerei-Benzole untersucht und dabei die Überzeugung gewonnen, daß das Versagen der Liebermannschen Thiophenreaktion an dem sehr niedrigen Thiophengehalte des Benzols liegt, bei welchem das Liebermannsche Reagens die Grenze seiner Leistungsfähigkeit erreicht hat, während die Grenze der Indophenreaktion erst weit tiefer liegt. Für alle stärker thiophenhaltigen Benzole bis zu 0,4 Proz. Thiophen herab sind die Nitrose- und die Isatin-Reaktion gleich gut anwendbar. Bei sehr thiophenarmen Benzolen wird man künftig mit der Nitrose-Reaktion vorsichtig sein müssen, wengleich man noch recht kleine Mengen Thiophen (1/4 mg) mit diesem Reagens nachweisen kann. — Aus den von ihnen erhaltenen Ergebnissen ziehen die Verf. ferner den Schluß, daß die heutigen — wenigstens die von Schwalbe untersuchten — Benzole thiophenärmer als die früheren sind. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2461.) β

Sauerstoffhaltige Kautschukarten.

Von Paul Alexander.

Von C. O. Weber war in Pontianak-, Guayule- und Ugandabällen ein bedeutender Sauerstoffgehalt gefunden worden, so daß es unmöglich erschien, die eigentliche Kautschuksubstanz fernerhin als einen allen Kautschuksorten gemeinsamen Kohlenwasserstoff (C₁₀H₁₆)_x anzusehen. Weber gab gleichzeitig an, daß die fraglichen Kautschuksubstanzen auch analoge Additionsprodukte mit Brom, Stickstoffdioxid usw. lieferten, wie der eigentliche Kautschukkohlenwasserstoff gibt. Verf. weist nach, daß Weber seine eigenen Angaben mehrfach unrichtig zitiert und die von ihm zuvor angegebenen Formeln ohne jede Begründung durch andere, wenn auch noch innerhalb der Fehlergrenzen liegende Formeln ersetzt. Schon in einem kritischen Referate der Weberschen Abhandlung²²⁾ sei mit Recht darauf hingewiesen, daß Webers Angaben über den enorm hohen Sauerstoffgehalt in der Kautschuksubstanz gewisser Rohgummisorten die neue Webersche Methode der Kautschukbestimmung durch Wägung des Stickstoffdioxid-Additionsproduktes wertlos machen. Verf. hat daraufhin die sorgfältig gereinigte Kautschuksubstanz aus Guayule und aus Pontianak analysiert. Beim Pontianak ist hiernach der Sauerstoffgehalt im Mittel von 2 Analysen rund 2 Proz., beim Guayule rund 1,2 Proz., während Weber rund 20 Proz. mehr Sauerstoff im Pontianak gefunden hat. Auch das Dinitroprodukt aus Pontianak zeigte bei des Verf. Analysen normale Werte, wohingegen das analoge Produkt aus Guayule erhebliche Abweichungen zeigte. Zwar gab die Umrechnung auf Reinkautschuk einen normalen Wert, jedoch nur durch Zufall, indem sich die beobachteten Abweichungen ausglich. Die Einwirkung des Stickstoffdioxids auf die Kautschuksubstanz scheint demnach doch nicht so regelmäßig zu verlaufen, wie Weber angibt, wodurch der Wert der Weberschen Dinitrokauschukmethode ziemlich illusorisch würde. Vorläufig hält Verf. das Verhalten des Guayulekautschuks für einen Ausnahmefall. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 867.)

G. Fendler²³⁾ hat bereits an einem beträchtlichen Versuchsmaterial ermittelt, daß sowohl die Webersche, wie auch die Harriessche Methode unzuverlässig sind, und daß das Verhalten des Guayule durchaus nicht einzig dasteht. *ch*

²¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 324; Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 79.²²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 96.²³⁾ D. pharm. Ges. Ber. 1904. 14, 203, 215; Chem.-Ztg. Repert. 1904. 18, 171.

Erfahrungen mit der Marx-Ehrnroothschen Methode zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.

Von Hermann Pfeiffer.

Die Methode beruht auf der Agglutination von Erythrozyten einer Tierart durch Serum einer zweiten. Über gewisse Verdünnungsgrenzen hinaus (1:512 bis 1:1024) ist keine sichere Unterscheidung möglich. In zweifelhaften Fällen ist daher durch Prüfung der Einwirkung auf Blutkörperchen nicht in Betracht kommender Tierarten festzustellen, ob das Ausbleiben der Agglutination auf homologes Serum oder auf zu große Verdünnung zurückzuführen ist. In vielen Fällen, wo der starken Verdünnung wegen die Agglutination nicht mehr sicher nachweisbar ist, scheint die Bildung von Stechapfelformen und Hämolyse noch eine sichere Diagnose zu gestatten. Täuschungen durch Isoagglutinine hat Verf. bisher nicht beobachtet. Längerer Aufenthalt bei hohen Temperaturen (35°) scheint die Agglutinationskraft des Blutes aufzuheben. Selbstverständlich muß bei dieser Methode, wie bei allen auf ähnlicher Grundlage beruhenden, auf andere Weise festgestellt werden, daß man es überhaupt mit Blut zu tun hat. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 1098.) *sp*

Die historische Entwicklung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben. Von Frhr. v. Walther. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 509.)

Über Alkaloidreaktionen. Von E. Wörner. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 628.)
Der Nachweis von Mineralöl in destillierten Schmierfettölen. Von Augustus H. Gill und Stephen N. Mason. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 665.)

Apparat und Methode zur Verwendung bei der Verseifung zusammengesetzter Öle. Von P. H. Conradson. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 672.)

Einige Beobachtungen über die Analyse der Glycerine. Von Taurel. (Monit. scient. 1904. 4. Sér. 18, 574.)

„Rechenfehler“ bei Gummianalysen. Von Paul Alexander. Verf. berichtigt einen Druckfehler in seiner mehrfach erwähnten Analysentabelle. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 832.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Quantitative Bestimmung der Butter und der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices der Milch.

Von G. Meillère.

An der Adamschen Methode hat Verf. folgende Abänderungen angebracht. Er verwendet eine Art Scheidetrichter von nebenstehender Form und eine nichtammoniakalische Adamsche Flüssigkeit, die bereitet wird aus 1000 ccm 75-gräd. Alkohol (833 ccm 90-gräd. Alkohol werden mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt) und 1100 ccm reinen 65-gräd. Äther. Von der für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sorgfältig gemischten Milch saugt man in den Apparat bis zur Marke 25 ccm ein und gibt 20 Tropfen reines Ammoniak (mittels eines Normaltropfenzählers) hinzu, danach 55 ccm von der nichtammoniakalischen Adamschen Mischung. Man schüttelt kräftig und läßt dann in dem verschlossenen Apparat während 5—10 Min. in Wasser von 25° die beiden Schichten sich absetzen, worauf man die untere Schicht ablaufen läßt. Zu der zurückbleibenden 4—5 mm hohen milchweißen Schicht im Trichter gibt man 10 ccm Petroläther, schüttelt kräftig und läßt die Ätherschicht sich abscheiden, was 2—3 Min. dauert. Die wässerig-alkoholische Schicht wird mit der ersten abgelassenen Flüssigkeit vereinigt. Die Ätherschicht, welche nur noch die Butter enthält, wird in eine Nickelschale von 9 cm Durchmesser mit flachem Boden ausgegossen, und man dampft den Äther auf dem Wasserbade ab. — Hierauf beschreibt Verf. die Bestimmung des von Fettsubstanzen befreiten Trockenrückstandes oder der Duclauxschen Zahl. Man dampft die gesamte Menge oder einen aliquoten Teil der von der Äther-Petrolätherlösung der Butter abgeschiedenen extrahierten milchigen Flüssigkeit ab, und zwar in einer Petrischale, deren beide Teile man einzeln als Abdampfschalen benutzt. Danach vereinigt man sie wieder und wägt. Das Abdampfen muß unbedingt im Vakuum unter 50° zu Ende geführt werden. — Was nun die Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten der Milch anbelangt, so verfährt Verf. folgendermaßen: Das spezifische Gewicht bestimmt er mittels eines aërothermischen Schwimmers, der durch einen Aluminiumfaden an der Wagschale einer Wage aufgehängt ist, oder mittels einer Dalican-Mohrschen Wage. Zur Bestimmung des Gefrierpunktes verfährt Verf. nach den Winterschen Angaben. Die Oberflächenspannung mißt man, indem man die Anzahl der Tropfen zählt, die von einem Duclauxschen Tropfenzähler für 5 ccm geliefert wird oder von einem Yvonschen Tropfenzähler. 5 ccm abgerahmte Milch liefern 137—139 Tropfen bei 15° (Meillère). Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzt man die Kohlrauschsche Brücke oder das Telephon mit doppelter Wickelung. — Bestimmung des Caseins und des Zuckers. Mangels eines genau dargestellten



Lactoplasmas läßt die milchige Flüssigkeit, die bei der Adamschen Methode zurückbleibt, diese Bestimmung zu. Das Casein wird durch Zusatz einer genügenden Menge Essigsäure oder besser Trichloressigsäure (in der Kälte) ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit einer verdünnten Trichloressigsäurelösung gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit kann im Polarimeter untersucht werden, nachdem man sich vergewissert hat, daß durch Quecksilbersalze oder Bleisalze nichts mehr ausfällt. Zur Aufbewahrung der Milch für die Analyse empfiehlt Verf., sie mit einer gleichen Menge Alkohol von 75° zu mischen und sie schwach ammoniakalisch zu machen. Von diesem Gemisch stellen 20 ccm 10 ccm Milch dar, die man, zur Bestimmung der Butter in 10 ccm, mit 12 ccm Äther von 65° und 8 Tropfen Ammoniak versetzen muß. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 19, 572.) *γ*

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zuckers in der Milch.

Von B. Heimann.

Es ist bekannt, daß Traubenzuckerlösung, mit Alkalilauge gekocht, eine gelbe bis braune Lösung gibt, deren Intensität von der Zuckermenge abhängig ist. Auch Milchzucker verhält sich ebenso. Auf diesen Umstand begründet Verf. eine einfache kolorimetrische Zuckerbestimmung in der Milch. Zur Feststellung einer kolorimetrischen Vergleichsskala werden je 3 ccm einer Milchzuckerlösung in Wasser von 1—8 Proz. Gehalt mit 3 ccm 10-proz. Kalilauge gekocht, 5 Min. der Einwirkung der Luft ausgesetzt und darauf mit destilliertem Wasser auf 10 ccm gebracht. Diese in ihrer Intensität verschieden stark gefärbten Lösungen bleiben geraume Zeit unverändert (wohl nur in Röhrchen mit Glasstopfen. D. Ref.). Zur Bestimmung des Zuckers in Kuhmilch wird in folgender Weise verfahren: 10 ccm Milch werden mit 3 Tropfen Essigsäure versetzt und auf 60° C. erwärmt. Das Casein wird abfiltriert und das Serum zur vollständigen Befreiung von Lactoglobulin und Lactoalbumin zum Kochen erhitzt und dann filtriert. 3 ccm des Serums werden alsdann mit 3 ccm 10-proz. Kalilauge gekocht, und es wird wie mit der Vergleichslösung verfahren. Durch Vergleich beider Lösungen kann eine Genauigkeit von 1/4 Proz. erzielt werden, was für sanitäre Kontrolle genügt. Diese Methode ist sehr einfach und verlangt nur sehr wenig Untersuchungsmaterial, was besonders bei der Untersuchung von Frauenmilch wichtig ist. Da das Eiweiß der Frauenmilch durch Essigsäure nicht vollständig abgeschieden wird, so müssen einige Tropfen Salzsäure genommen werden, und man muß aufkochen. Angeführte Vergleichsanalysen der Zuckerbestimmung nach Fehling und nach der kolorimetrischen Methode zeigten sehr befriedigende Resultate. — Wird Milch oder Milchserum mit Alkali vermischt der Luft ausgesetzt, so tritt keine Braunfärbung, sondern eine intensive purpurkarminrote Färbung auf, die in 3 Tagen ihren Höhepunkt erreicht. Schneller tritt diese Färbung auf, wenn das Gemisch 1/2 Std. mit Luft geschüttelt wird. Durch zahlreiche Versuche gelang es dem Verf., festzustellen, daß besagte Färbung nur durch Mischung von Milchzucker, Albumin und Alkali in Verhältnissen, wie sie in der Milch vorliegen, hervorgerufen wird. Mit den einzelnen Substanzen tritt sie nicht ein. Wie Umikow zeigte, färbt sich Frauenmilch, zu gleichen Teilen mit 10-proz. Ammoniak vermischt und 20 Min. auf 60° C. erwärmt, violett. Die Intensität dieser Färbung soll mit dem Fortschreiten der Laktationsperiode zunehmen. Verf. konnte dies nicht bestätigen, denn er fand einerseits, daß die Milch verschiedener Frauen von gleicher Laktationsperiode die Reaktion ungleich stark gab, andererseits gab eine acht-tägige Milch eine intensivere Reaktion als eine 3-monatige. Als Grund hierfür wird die ungleiche Absonderung der Milchdrüsen an Zucker angesehen. Die Annahme Siebers, daß die Umikowsche Reaktion auf einer Kondensation von Milchzucker mit Zitronensäure beruht, konnte Verf. durch Versuche nicht bestätigen. (Farmaz. Journ. 1904. 43, 727.) *a*

Über die trockene Milch — „Dried Milk“ — von Irven.

Von A. J. Danilewski.

Das Präparat hat ein schönes Aussehen, wird aber aus ihm laut Vorschrift „Milch“ bereitet, so erhält man eine Mischung, die nur dem Geschmack nach der Kuhmilch ähnlich, im übrigen aber davon sehr weit entfernt ist. Bei näherer Untersuchung ergaben sich folgende Eigenschaften: Die Reaktion der Milch ist deutlich alkalisch. Nach Vorschrift bereitete Milch enthält etwa 200 g des Präparates auf 1 l Wasser, sie ist anfangs eine milchähnliche Mischung, nach einigen Stunden setzt sich ein bedeutender Niederschlag von Eiweiß ab, und es wird eine der Milch ganz unähnliche trübe Flüssigkeit erzielt. Im Vergleich zur Kuhmilch enthält die Mischung sehr viel mehr feste Substanz. Beim Zusatz der Milch zu Tee oder Kaffee werden nicht die bescheidensten Anforderungen erfüllt. Mit Kaffee wird ein sich zu Boden setzender Niederschlag erhalten, wie von saurer geronnener Milch. Die Analyse ergab:

	Mittlere Zusammensetzung der Kuhmilch	Zusammensetzung normaler ein-trockneter Milch mit 6 Proz. Wasser	Zusammensetzung der Dried Milk	Abweichung der Dried Milk von der Normalmilch	
				+ Proz.	— Proz.
Eiweiß	3,4	25,5	37,5	12	—
Fett	3,6	27,0	16,0	—	11,0
Zucker	4,8	36,0	33,0	—	3,0
Salze	0,7	5,2	7,2	2	—
Feste Substanz	12,8	93,2	93,2	—	—

Aus der Analyse ist ersichtlich, daß das Präparat aus halbentrahmter Milch bereitet ist. Das Mehr an Eiweiß läßt auf Zusatz von Casein, als Verbindung mit Natron oder Ammoniak schließen, daher die alkalische Reaktion. Die vorhandene Alkalimenge verbietet den bedingungslosen Gebrauch der Milch bei Kranken und ist auch für Gesunde nicht gleichgültig. Da das Irvensche Präparat reicher an Eiweiß und ärmer an Fett ist als die Kuhmilch, so läßt es sich eher den eiweißhaltigen Nährpräparaten anreihen, die auch zum Teil aus entrahmter Milch hergestellt sind. Verf. zieht den Schluß, daß die „Dried Milk“ nicht als eine kondensierte normale Kuhmilch anzusehen ist und sie in keinem Fall ersetzen kann. (Wojenno-medizinski journal 1904. 82, II, 322.) a

Über den Nachweis der Butterverfälschung durch Kokosöl und dessen verschiedene Handelswaren.

Von A. Muntz und H. Coudon.

Nach diesem Verfahren wird die geschmolzene Butter filtriert und alsdann zunächst aus ihr die freie Fettsäure dargestellt durch Verseifung mit Kalilauge und nachfolgendes Zersetzen mit Phosphorsäure. Die zersetzte Masse wird darauf der Destillation unterworfen, und zwar muß diese zur Erlangung gleichmäßiger und vergleichbarer Resultate in Apparaten von bestimmten, näher angegebenen Dimensionen ausgeführt werden. Das erhaltene Destillat wird darauf durch Filtration in die wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren zerlegt. (Les corps gras industriels 1904. 30, 354.)

Durch vorliegendes kurzes Referat über die noch nicht abgeschlossene Arbeit möchte Ref. schon jetzt die Aufmerksamkeit auf diese Arbeit lenken, deren Thema dasjenige eines vor einiger Zeit erlassenen Preisausschreibens ist. p

Über das

Bräunen und Schäumen von Butter und Margarine beim Braten.

Von G. Fendler.

Die Ansichten über die Ursache des Bräunens und Schäumens der Naturbutter gehen noch recht weit auseinander. Pollatschek schreibt dies z. B. geringen Mengen Seife zu. Verf. kommt dagegen zu dem Schlusse, daß das Schäumen der Naturbutter nicht auf die Gegenwart von Seife zurückzuführen ist. Das naturbutterähnliche Schäumen und Bräunen der Margarine kann vielmehr durch Zusätze von 2 Proz. Eigelb bzw. 0,2 Proz. Lecithin hervorgerufen werden. Für das Bräunen ist außer den genannten Zusätzen die Anwesenheit geringer Mengen Zucker erforderlich, wie sie der Milchmargarine schon mit der Milch zugesetzt werden. (Chem. Rev. 1904. 11, 122.) p

Über die Wirkung von Eisen- und Mangansalzen auf den Prozeß des Ranzigwerdens von Fetten.

Von P. F. Dalezki.

Zur Untersuchung wurden Kuhbutter, Kakaobutter und Mandelöl benutzt, welche von Eiweißkörpern und sonstigen Verunreinigungen so gereinigt waren, daß auch eine Einwirkung von Mikroorganismen ausgeschlossen war und die Metallsalze, Luft, Licht und Temperatur Einfluß hatten. Die Metallsalze wurden als stearinsäures Mangan und stearinsäures Eisen angewendet. Diese sind in der Kälte, wie in warmen Fetten fast unlöslich, sie wurden daher mit den geschmolzenen Fetten verührt. Die Ergebnisse der Arbeit waren folgende: Die Stearinate des Mangans und Eisens befördern den Oxydationsprozeß der Fette, wobei ersteres stärker wirkt. Die Wirkung wird als eine katalytische angesehen, die Salze sind Überträger des atmosphärischen Sauerstoffs. Der Oxydationsprozeß äußert sich bei den Fetten im Sinken der Jodzahl, in der Zunahme der flüchtigen Säuren, der Säure- und Verseifungszahl. Bei der Kuhbutter bleibt die Reichertsche Zahl fast konstant. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung unter dem Einflusse von Luft, Licht und Zimmertemperatur beginnt der Oxydationsprozeß langsam und schreitet erst mit der Zeit fort. Ein Erwärmen fördert den Prozeß. (Russki Wratsch 1904. 3, 754.) a

Nachweis von Alkalifluoriden in Fleisch- und Wurstwaren.

Von J. Froidevaux.

Verf. schlägt zum Nachweis von Alkalifluorid, das als Konservierungsmittel Fleisch- und Wurstwaren zugesetzt ist, folgende von ihm ausgearbeitete einfache und rasche Methode vor: Etwa 30 g sorgfältig zerhacktes Fleisch werden bei Dunkelrotglut in einer Platinschale in Gegenwart von 1—2 ccm einer 50-proz. Natriumcarbonatlösung verascht. (Man braucht keine vollständige Veraschung zu erhalten; wenn man sieht, daß die organische Substanz gänzlich zerstört ist, so hört man mit dem Glühen auf.) Die Kohle wird gepulvert und mit einer sehr kleinen Menge siedenden Wassers aufgenommen, oder besser noch, man fügt 5 oder 6 ccm destilliertes Wasser hinzu, welches man einige Minuten in der Schale selbst kochen läßt, bevor man filtriert. Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit reiner Salzsäure gesättigt, danach mit einem Überschusse von dieser (2 oder 3 ccm) und einigen Tropfen Helianthin versetzt. Sodann gießt man in das Gemisch eine gesättigte Ammonium-

acetatlösung bis zur Gelbfärbung ein und schüttelt gut durch. Die Anwesenheit von Fluoriden wird nach der Bildung einer Trübung oder eines Niederschlages nach Zusatz von 1 oder 2 ccm einer 20-proz. Calciumchloridlösung bestimmt. Schließlich bestätigt man die Natur des Niederschlages, indem man die Flüssigkeit, in der er suspendiert ist, kochen läßt, filtriert und nach dem Waschen und Trocknen des Niederschlages diesen in einem kleinen Sanglé-Ferrière'schen Kugelapparate mit Sand und Schwefelsäure versetzt. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 20, 11.) y

Über einen angeblichen Ersatz für Pfeffer.

Von Eugène Collin.

Dieses angebliche Ersatzmittel des Pfeffers ist ein Samenkorn, welches von denen, die es verbreiten wollen, mit dem Fantasienamen „Erviop“ bezeichnet wird, der nichts anderes ist als das Anagramm des französischen Wortes „poivre“. Dieses angebliche Ersatzmittel des Pfeffers wird unzerkleinert und gepulvert zum Kauf angeboten. Die Pulverform kommt in zwei Marken vor, deren eine dem pulverisierten weißen Pfeffer gleicht, während die andere genau wie das Pulver vom schwarzen Pfeffer aussieht. Aus der Untersuchung des Verf. geht hervor, daß das unter dem Namen „Erviop“ angebotene Samenkorn nichts anderes ist als der Samen einer Leguminose, welche dem Genus Pisum oder Lathyrus angehört. Das von Natur aus glatte und fast geschmacklose Samenkorn wird verschiedenen Behandlungen unterworfen, damit ihm das runzelige Aussehen, die schwarze Farbe und der scharfe Geschmack erteilt werden, welche für den Pfeffer charakteristisch sind. Daß als Ervioppulver verkaufte Produkt ist mehr oder weniger ein Gemenge, in welchem sich eine große Menge Olivenkernpulver und das Pulver von Capsicumsamenkörnern mit Sicherheit haben nachweisen lassen. Die Erviopsamenkörner dienen auch zur Verfälschung der echten Pfefferkörner. (Répert. Pharm. 1904. 3. Sér. 16, 289.) r

Über die Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch. Von F. Reiß. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 608.)

Anweisung zur schnellen und sicheren Begutachtung der Milch. Von F. Reiß. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 628.)

Olivenölprüfung. — Die Arbeit enthält den Bericht der Kommission zur Einigung über Prüfungsmethoden des Olivenöles in Rußland. (Seifenfabrikant 1904. 24, 537, 561.)

Über einige mit Margarine erhaltene physikalische Konstanten. Von Edward Russell und V. H. Kirkham. (The Analyst 1904. 29, 206.)

Über Pilzsauce (mushroom ketchup). Von J. F. Liverseege. (The Analyst 1904. 29, 208.)

6. Agrikulturchemie.

Vergleichende Versuche mit Chilisalpeter, schwefelsaurem Ammoniak und Krotnaurers Blankenburger Dünger.

Von Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler.

In den letzten Jahren wurde eine größere Anzahl von vergleichenden Versuchen mit obigen Stickstoffformen ausgeführt. Der Blankenburger Dünger wurde von der Firma Alex von Krotnaurer A.-G., Berlin, geliefert und enthielt 5,77 Proz. Stickstoff und 5,85 Proz. Gesamtschwefelsäure. Wie aus den mitgeteilten Ernteergebnissen hervorgeht, haben der Salpeter und das schwefelsaure Ammoniak besser gewirkt als der Blankenburger Dünger, welcher ja den Stickstoff zum größten Teil in langsam wirkender Form enthält. Bei Verabfolgung von gleichen Stickstoffmengen wurde aus dem Salpeter und dem Ammoniak eine weit größere Stickstoffmenge von den Pflanzen aufgenommen als aus dem Blankenburger Dünger. Trotzdem kann es unter Umständen vorkommen, daß in einem Jahre, wo schon ohne jede Stickstoffdüngung die Ernte eine hohe ist, oder wenn besonders große Mengen von Stickstoff zur Anwendung kommen, durch den weniger intensiv wirkenden Blankenburger Dünger dieselbe Mehrernte erzielt wird wie durch den Salpeter oder durch das Ammoniak; bei mäßigen Stickstoffgaben ist dies jedoch nicht der Fall. Der Blankenburger Dünger dürfte mehr für den leichteren Boden in Frage kommen, wo er manch anderen teureren organischen stickstoffhaltigen Düngemitteln vorzuziehen ist. Die weiteren Versuche mit schwefelsaurem Ammonium ergaben, daß dieses auf dem Lauchstädter Lösslehm Boden, und dies gilt auch für ähnliche gut kalkhaltige Lehmböden, nicht zur Kopfdüngung verwendet werden darf, da sonst je nach der aufgetragenen Düngermenge und den Witterungsverhältnissen erhebliche Verluste an Stickstoff durch Verflüchtigung von Ammoniak eintreten. Das Vermischen des schwefelsauren Ammoniums mit Erde oder Torf schützt bei Kopfdüngung nicht vor Stickstoffverlusten. Das schwefelsaure Ammonium muß auf solchen Böden sofort nach dem Streuen untergepflügt werden. Einkrümmern und Eineggen wird wahrscheinlich, wenn das schwefelsaure Ammonium allein gegeben wird, noch nicht genügen. Auf gut kalkhaltigen Böden ist die Anwendung des reinen schwefelsauren Ammoniums zu vermeiden; man gebe es im Gemische mit Superphosphat als ammoniakalisches

Superphosphat und Sorge für recht baldiges Unterbringen. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 52.)

Mit Blankenburger Dünger hat Ref. schon früher Vegetationsversuche ausgeführt, welche ebenfalls ergaben, daß die Stickstoffwirkung desselben eine bedeutend geringere als die des Salpeters ist, während die Phosphorsäurewirkung hinter derjenigen im Superphosphat nur wenig zurückbleibt. ω

Die Wirkung der einzelnen Pflanzennährstoffe, Stickstoff, Phosphorsäure u. Kali, in Form künstlicher Düngemittel.

Von Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler.

Auf Parzellen, welche nie eine Stickstoffdüngung erhielten, sind die Erträge im Laufe der bisherigen 7 Versuchsjahre nicht zurückgegangen; auch werden jetzt noch auf diesen Parzellen durch die Pflanzen dieselben Stickstoffmengen dem Boden entzogen wie in den ersten Versuchsjahren. Man muß demnach annehmen, daß bei gleichmäßiger regelmäßiger Bearbeitung des Bodens die Salpeterbildung ziemlich gleichmäßig verläuft, so daß unseren Kulturpflanzen vorderhand alljährlich eine ziemlich gleichmäßig fließende Stickstoffquelle zur Verfügung steht. Nebenbei findet eine Stickstoffassimilation durch im Boden frei lebende Bakterien statt, wodurch ein teilweiser Ersatz der entzogenen Stickstoffmengen stattfindet. — Die Mehrernten, welche durch eine Phosphorsäuredüngung erzielt wurden, sind verhältnismäßig gering; neben Stalldünger hat die Phosphorsäuredüngung überhaupt nicht gewirkt; dies ist erklärlich, da die Kot-Phosphorsäure von ausgezeichneter Wirkung ist, was bisher von keiner Seite genügend betont wurde. Hohe Phosphorsäuredüngungen haben sich auch auf Parzellen, welche niemals eine Stallmistdüngung erhielten, nicht rentiert, so daß für nicht in Stallmist gebaute Rüben und Kartoffeln 50—60 kg Phosphorsäure auf 1 ha als ausreichend anzusehen sind und bei Getreide 40—50 kg auf 1 ha genügen. Die Kalidüngung hat überall da Vorteile, teilweise hohe Vorteile gebracht, wo die Früchte nicht in Stalldünger standen, d. h. in reiner Mineraldüngung und Gründüngung; eine alljährliche Anwendung von Kalisalzen auf ein und denselben Schlägen ist auf dem Lauchstädter und ähnlichen Böden nicht zu empfehlen, da der Boden bei ununterbrochener Anwendung von Kalisalzen eine mechanische Verschlechterung erfährt. Die kalidüngungsbedürftigste Pflanze ist die Kartoffel, welcher eine dauernde Unterlassung der Kalidüngung weit mehr schadet als eine dauernde Unterlassung der Stickstoffdüngung. Durch die außerordentlich günstige Bearbeitung des Kartoffelackers, welche einer Brache gleichkommt, wird die Salpeterbildung außerordentlich gefördert, so daß eine Stickstoffdüngung nicht so wirkt wie bei anderen Früchten. Das Kalibedürfnis der Kartoffel wird auf dem Lauchstädter Boden durch höhere Stalldüngergaben dann gedeckt, wenn die Jauche, welche ja hauptsächlich die löslichen Kaliverbindungen enthält, im Stalldünger erhalten bleibt. Ist dies jedoch nicht der Fall, so lohnt die kalibedürftige Kartoffel eine Kalidüngung auch noch neben der Stallmistdüngung. Für Kartoffeln empfehlen sich 3 dz 40-proz. Kalisalz, für Rüben 3 dz 40-proz. Kalisalz oder 8—10 dz Kainit, für Getreide 4—5 dz Kainit auf 1 ha. Die Kaliwirkung des Melasseschlempedüngers war weit geringer als die des 40-proz. Kalisalzes. — Das Verhalten der drei Wurzelfrüchte Futterrüben, Zuckerrüben und Kartoffeln gegen Kali, Natron und Chlor ist ein außerordentlich verschiedenes. Die weitaus größten absoluten Kalimengen befinden sich in den Wurzeln der Futterrüben, dann folgen die Kartoffeln, während die Zuckerrüben in ihren Wurzeln viel geringere Mengen von Kali ablagern als die Kartoffeln. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Kraut. Die weitaus größten Kalimengen werden im Kraut der Zuckerrüben abgelagert, was teilweise auf die hohe Krautproduktion der Zuckerrüben, teilweise auf ihre Züchtung zurückzuführen ist. Die Rübe eignet sich das Bodenkali im Vergleiche zur Kartoffel verhältnismäßig leicht an; auf den nicht mit Kali gedüngten Mineralparzellen nahmen die Zuckerrüben 225 kg Kali, die Kartoffeln nur 44 kg Kali auf 1 ha auf. Hierauf ist das außerordentlich starke Kalibedürfnis der Kartoffel zurückzuführen. Das Natron wird am stärksten in Anspruch genommen von den Futterrüben, welche es in außerordentlich großen Mengen in ihren Wurzeln und auch in größeren Mengen in ihrem Kraute ablagern. In den Wurzeln der Zuckerrübe befindet sich das Natron in nur geringer Menge. So gut wie gar kein Natron nehmen die Kartoffeln auf. Als ausgesprochenste Natronpflanze ist hiernach die Futterrübe anzusehen, welche ganz gewaltige Natronmengen in den Wurzeln aufspeichert; dann folgt die Zuckerrübe, in welcher sich das aufgenommene Natron fast in seiner ganzen Menge im Kraute befindet, und ganz wird das Natron verschmät von der Kartoffel, mag man ihr dasselbe bieten in Form von Stalldünger, in Form von Staßfurter Kalisalz oder in Form von Chilisalpeter. Das Chlor wird am meisten in Anspruch genommen von der Futterrübe und wird auch in verhältnismäßig großen Mengen von der Kartoffel aufgenommen. Ganz chlorarm ist die Zuckerrübenwurzel, wo wiederum dank der Züchtung das aufgenommene Chlor fast in seiner ganzen Menge sich in den Blättern befindet. Die verschiedene Aufnahmefähigkeit, welche die drei Wurzelfrüchte gegen Kali und Natron zeigen, stehen in vollem Einklange mit der Wirkung, welche die Kalirosalze und die hochprozentigen Salze auf das Wachstum und

die Erträge ausüben. Am dankbarsten für die Kalirosalze, welche bekanntlich große Mengen von Natron enthalten, ist die Futterrübe; auch die Zuckerrübe nutzt die Natronsalze gut aus, so daß sich auch hier die Rohsalze bei geeigneten Bodenverhältnissen häufig besser bewähren als die hochprozentigen Salze, während die gegen Chlor empfindliche, Natronverschmähende Kartoffel die natronarmen hochprozentigen Salze, durch welche man ihr auch weniger Chlor zuführt, vorzieht. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 60.) ω

Die Wirkung des Stalldüngers.

Von Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler.

Die Wirkung des Stalldüngers wurde, wie bereits in den früheren Berichten mitgeteilt, auf besonderen Teilstücken bei gleichbleibender Fruchtfolge festgestellt. Die letztere ist: Rüben, Gerste, Kartoffeln, Weizen; der Stalldünger wurde stets nur den beiden Wurzelfrüchten gegeben, und zwar den Rüben 400 dz, den Kartoffeln durchschnittlich 280 dz auf 1 ha. Nach den Zusammenstellungen der Ernteergebnisse hat sich bei diesen Versuchen 1 dz Tiefstalldünger zu Zuckerrüben mit der Nachfrucht Gerste im Durchschnitte der ganzen Versuchsjahre zu 106 Pf, 1 dz Hofdünger zu 82 Pf verwertet. Die Depression des Zuckergehaltes durch die Stallmistdüngungen betrug im Mittel (1898 bis 1902) beim Tiefstalldünger — 0,57, beim Hofdünger — 0,39 Proz. Der Quotient war durch den weit stickstoffreicheren Tiefstalldünger mehr erniedrigt (um — 1,7) als durch den stickstoffärmeren Hofdünger. Von 100 T. Gesamtstickstoff wurden aus dem Tiefstalldünger 26,0, aus dem Hofdünger 23,4 Proz. in 2 Jahren aufgenommen, also nur etwa $\frac{1}{4}$ des durch den Stallmist zugeführten Stickstoffs. Zu Kartoffeln mit der Nachfrucht Weizen hat sich im Durchschnitte der ganzen Versuchsjahre 1 dz Tiefstalldünger zu 130 Pf, 1 dz Hofdünger zu 86 Pf verwertet; im Durchschnitte aller Versuche verwertete sich demnach 1 Ztr. Stalldünger zu rund 50 Pf, d. h. der Landwirt müßte 1 Ztr. Stalldünger zu 50 Pf produzieren, wenn er bei der Viehhaltung nichts zusetzen will. Höchsterträge von Wurzelfrüchten waren mit künstlicher Düngung allein nicht zu erreichen, sondern nur bei gleichzeitiger Anwendung von Stalldünger. Die Mehrerträge an Rübenwurzeln und Kartoffelknollen, welche durch den Stalldünger erzielt wurden, waren höher, wenn der Stalldünger ohne Beigabe von Salpeter, als wenn er gleichzeitig mit dem Salpeter zur Verwendung kam. Bezüglich der Blattproduktion kann die umgekehrte Erscheinung eintreten. Hochinteressant ist, daß neben der Salpeterdüngung immer mehr, in blattreichen Jahren erheblich mehr Stickstoff aus dem Stalldünger aufgenommen wurde als da, wo der Stalldünger allein für sich zur Anwendung kam. Die Verf. führen hierfür folgende Erklärung an: Der Salpeter treibt im Verein mit der Stallmistdüngung die Pflanzen gewaltig, infolgedessen die Vegetation verlängert und hierdurch die Stickstoffaufnahme erhöht wird, während dort, wo der Stalldünger allein verabreicht wird, die Rüben schon früher mit der Vegetation abschließen. Es wird auf diese Weise bei der gleichzeitigen Salpeterdüngung der Stallmiststickstoff mehr in Anspruch genommen als dort, wo eine gleichzeitige Salpeterdüngung nicht stattfindet, ohne daß aber aus der erhöhten Aufnahme von Stickstoff dem Landwirt Vorteile erwachsen. Im Gegenteile, der mehr aufgenommene Stickstoff wird bei jener verlängerten Vegetation zur Blattproduktion verwendet und gelangt in höherem Maße zur Ablagerung, ohne daß die Wurzeln daraus einen Vorteil zu ziehen vermögen. Hieraus ergibt sich, daß man den höchsten Vorteil von einer Stallmistdüngung dann zu erwarten hat, wenn letztere nicht zu hoch bemessen und neben ihr eine angemessene Salpeterdüngung stattfindet, welche letztere die Ausnutzung des Stallmiststickstoffes zu erhöhen mag. Rüben sollten aus diesem Grunde im allgemeinen mit nicht mehr als 300 dz, Kartoffeln mit nicht mehr als 200—300 dz Stalldünger auf 1 ha gedüngt werden. Die Tatsache, daß aus dem Stalldünger bei gleichzeitiger Salpeterdüngung mehr Stickstoff aufgenommen wird als ohne eine solche, steht durchaus nicht in Widerspruch mit den Erscheinungen der Salpeterzersetzung und Eiweißbildung bei Anwendung von frischem Stalldünger. Erstens ist bei diesen Versuchen frischer Stalldünger nie zur Verwendung gekommen, und zweitens finden die schädlichen Organismen für ihren Lebensprozeß immer genügende Mengen von löslichen Stickstoffverbindungen in dem Stalldünger selbst, mag nun letzterer neben oder ohne Salpeter verabreicht werden. Daher wird auch der Salpeter bei gleichzeitiger Stallmistdüngung von den Organismen nicht angegriffen, oder wenn dies geschieht, findet ein Ausgleich durch den Stallmiststickstoff statt, der den Organismen ja immer das Vielfache von dem an Stickstoff bietet, was sie zu ersetzen oder umzusetzen vermögen. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 5.) ω

Stalldünger - Konservierung.

Von Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler.

In letzter Zeit ist vielfach wieder der Gips als Düngerkonservierungsmittel empfohlen worden, weshalb die Verf. neue Versuche mit Gips anstellten; gleichzeitig wurden Versuche mit kohlenurem Kalk ausgeführt, wobei der mit kohlenurem Kalk behandelte Dünger einerseits

fest, andererseits locker gehalten wurde. Der locker gehaltene Dünger wurde während des Lagerns wiederholt umgestochen, um hierdurch den Luftzutritt zu erhöhen. Man wollte auf diese Weise sehen, welchen Einfluß der Luftzutritt in Verbindung mit kohlensaurem Kalk auf die Salpeterbildung hat. Vom Gips sowohl, wie vom kohlensauren Kalk wurden 5 Proz. des Düngers, also ungefähr 4—5 Pfd. auf 1 Tag und 1 Stück Großvieh, eingestreut. Mit diesen Konservierungsversuchen wurden noch andere Versuche verbunden, die darin bestanden, daß der frische Stalldünger nicht direkt auf die Sohle der Düngerstätte, sondern auf eine Unterlage von älterem, in Gärung begriffenem Stalldünger gebracht wurde. Die Versuche ergaben, daß die Verluste bei dem mit kohlensaurem Kalk behandelten, fest gehaltenen Dünger genau dieselben wie beim nicht konservierten waren, welcher ebenfalls fest gehalten wurde; die Wirkung des kohlensauren Kalkes war also unter diesen gleichen Verhältnissen gleich Null. Die Verluste bei dem mit kohlensaurem Kalk behandelten locker gelagerten Dünger waren größer als beim nicht konservierten fest gelagerten; beim ersteren hatte eine merkliche Bildung von Salpeter stattgefunden, welche nach Abschluß des Versuchs 11 Proz. des zu Anfang vorhandenen Stickstoffs betrug. In gewissem Maße wird auch bei allen anderen Düngern während des Lagerns sich Salpeter gebildet haben, bei der festen Lagerung aber wieder zersetzt worden sein. Durch Anwendung von Gips sind die Verluste erheblich eingeschränkt worden. Bei Annahme einer guten Wirkung des durch den Gips erhaltenen Stickstoffs ließe sich eine Rentabilität der Gipskonservierung herausrechnen, besonders wenn man den Wert des Gipses als Düngemittel mit berücksichtigt. Da aber das Mehr an Stickstoff, welches der mit Gips behandelte Dünger aufwies, zu einem großen Teil aus langsam wirkenden Eiweißverbindungen bestand, und bei der Konservierung mit Gips durch Reduktion Schwefelverbindungen entstehen, welche den Pflanzen zunächst schädlich sind, wurde von einer Rentabilitätsrechnung abgesehen. Ferner waren die Verluste des Stalldüngers auch dadurch etwas vermindert worden, daß die Verf. den frischen Dünger nicht direkt auf die Sohle der Düngerstätten brachten, sondern auf eine Schicht von älterem, in Gärung begriffenem Stalldünger. Endlich wurden auch Konservierungsversuche mit dem Konservierungsmittel „Patent Dr. Rippert“ ausgeführt, welches aus zwei trockenen streubaren Pulvern besteht, von denen das eine freie Schwefelsäure, das andere feste Fluorverbindungen enthält. Beide Präparate sollen getrennt aufbewahrt und angewendet werden und unter normalen Verhältnissen von diesen beiden Präparaten zu 1/2 kg auf 1 Tag und 1 Stück Großvieh zu Verwendung kommen. Wie aus den mitgeteilten Zahlen über die absoluten Mengen von Stalldünger und Stickstoff hervorgeht, hat das Konservierungsmittel keine Wirkung gezeigt, der konservierte Dünger war sogar noch schlechter zusammengesetzt als der nicht konservierte.

	Gesamtstickstoff	Eiweißstickstoff	Schnell wirksamer Stickstoff	Von 100 T. Stickstoff sind schnell wirksam
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Nicht konserviert	0,539	0,441	0,098	18,1
Konserviert	0,501	0,470	0,031	6,1

Der Verlust der überhaupt vorhandenen Stickstoffmenge betrug:

	Gesamtstickstoff	Eiweißstickstoff	Schnell wirksamer Stickstoff
	Proz.	Proz.	Proz.
Nicht konserviert	31,15	1,42	70,8
Konserviert	37,72	+ 2,25	91,0

Demnach waren also die Stickstoffverluste bei dem konservierten Stalldünger noch etwas höher als bei dem nicht konservierten; im letzteren Falle war beinahe der gesamte lösliche, schnell wirksame Stickstoff verloren gegangen. Auch bei den mit diesen beiden Stalldüngern angestellten Vegetations- und Feldversuchen wirkte der konservierte Dünger keinesfalls besser als der nicht konservierte, der letztere wirkte sogar noch etwas besser. Nach den vielen Konservierungsversuchen, welche von den Verf. und anderen angestellt worden sind, ist eine Konservierung mit chemischen Konservierungsmitteln vollständig aussichtslos. Nur durch außerordentlich große Mengen Schwefelsäure gelingt es, die Stickstoffverluste vollständig zu beseitigen; eine Anwendung so großer Schwefelsäuremengen ist aber gefährlich und zu teuer, ganz abgesehen von anderen Mängeln, welche sich bei Anwendung von Schwefelsäure zeigen. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 26.) ω

Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden.

Von Fausto Sestini.

Nachdem Bonnema erkannt zu haben glaubt, daß die sog. Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs seitens des Bodens von Eisenoxydhydrat abhängig ist, welches angeblich imstande wäre, den elementaren Stickstoff zu oxydieren und in salpetrige Säure umzuwandeln, wovon sich dann die nitrophilen Bakterien (Nitromonaden) ernährten, suchte Verf. nachzuforschen, ob wirklich der experimentelle Beweis erbracht worden sei, daß der atmosphärische Stickstoff im Boden durch eine auf Rechnung des Eisenoxydhydrates zu setzende katalytische Wirkung in salpetrige Säure übergeführt wird oder werden kann. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß nicht der elementare Stickstoff der Luft, sondern das darin

enthaltene Ammoniak es ist, das durch das Eisenoxydhydrat oxydiert und in salpetrige Säure umgewandelt wird. Es handelt sich im Grunde genommen nicht um einen absoluten Zuwachs von assimilierbarem Stickstoff, sondern nur um eine Überführung des letzteren in eine andere Form. Der Vorteil dabei wäre die Bildung eines direkten Nährstoffes für die nitrophilen Bakterien, die für gewisse Nutzpflanzen oder sogar für sämtliche Pflanzen von so großem Nutzen sein können. Die Umwandlung des atmosphärischen Ammoniaks in salpetrige Säure, die sich im Boden vollzieht, kann auch noch in anderer Beziehung den Pflanzen zu großem Vorteile gereichen, indem sie die unmittelbare Aufnahme des Ammoniaks der Luft seitens der Pflanzen selbst erleichtert, von der Müntz schon in den Jahren 1888—1889 zu beweisen bemüht war, daß sie für die Pflanzen von viel größerem Wert ist, als man gewöhnlich geneigt ist anzunehmen, so daß Müntz nicht davon absteht, zu behaupten, daß die Pflanzen davon eine Menge aufnehmen, die den Bedarf der reichsten Ernte bei weitem überschreitet. Es wäre somit der Beweis erbracht, daß von dem Ammoniak der Luft (außer dem unmittelbar von den Pflanzen aufgenommenen) ein weiterer Teil auf rein chemischem Wege in salpetrige Säure verwandelt werden kann und dann weiter durch die nitrophilen Bakterien in carbozotierte Verbindungen, immer zu Gunsten des Pflanzenreiches. Die Versuche des Verf. beweisen, daß Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur, d. i. zwischen +15 und +25° C., eine katalytische Wirkung entfaltet, und daß sich im Boden, auch unabhängig von der Tätigkeit der Nitrosomonaden, salpetrige Säure bildet. Denn auch in Gegenwart von stärkeren Thymolmengen oder Sublimat (2 Proz.) wird das Ammoniak der Luft und des Bodens durch Oxydierung in salpetrige Säure übergeführt. (Landw. Versuchsst. 1904. 60, 103.) ω

Zur Kenntnis der in ungekeimten Pflanzensamen enthaltenen Stickstoffverbindungen.

Von E. Schulze und N. Castoro.

Wie aus den von den Verf. gemachten Zusammenstellungen hervorgeht, enthalten die ölreichen Samen und Getreidekörner weniger nicht-proteinartige Stickstoffverbindungen als die Leguminosen-Samen. Bei Ausführung der Untersuchungen über den Eiweißumsatz in Keimpflanzen war es den Verf. von Interesse, zu prüfen, ob schon in den ungekeimten Samen Asparagin oder Aminosäuren oder andere Produkte des Eiweißumsatzes sich vorfinden. Es wurden fast ausnahmslos negative Resultate erhalten, nur aus dem Embryo des Weizenkornes konnte eine sehr kleine Menge Asparagin abgeschieden werden. Bei Ausführung von Versuchen über die Bildung von Arginin bei der Autolyse von Lupinuskemlingen wurden auch ungekeimte Lupinussamen auf Arginin untersucht; dabei stellte es sich heraus, daß Samen von *Lupinus luteus* schon vor der Keimung eine nicht ganz unbedeutliche Menge Arginin enthielten. Infolgedessen wurden auch noch einige andere Samenarten auf Arginin untersucht und diese Objekte zugleich auf das Vorhandensein anderer nichtproteinartiger Stickstoffverbindungen geprüft. Die größte Ausbeute an Arginin war 0,3—0,4 T. aus 100 T. Samentrockensubstanz. Die Versuche der Verf. liefern einen neuen Beweis nicht nur für die Verbreitung des Arginins in den Pflanzen, sondern auch für den hohen Wert der von Kossel angegebenen Isolierungsmethode, denn mit Hilfe dieser Methode gelang es, die genannte Base auch aus Objekten darzustellen, die nur einige Hundertstel Prozente davon enthielten. Während der Verarbeitung der Extrakte kann sich das Arginin aus Proteinstoffen nicht gebildet haben. Von den Stickstoffverbindungen, die als Produkte des Eiweißumsatzes in den Pflanzen auftreten, sind in ungekeimten Pflanzensamen drei, nämlich Arginin, Tyrosin und Asparagin, nachgewiesen worden; die Frage nach der Herkunft dieser Stoffe ist noch nicht entschieden. Aus zwei Samenarten konnten die Verf. Vernin darstellen, eine Stickstoffverbindung, die aus ungekeimten Pflanzensamen bisher noch nicht dargestellt worden war. Es gelang auch, einige neue Reaktionen des Vernins aufzufinden, die nicht nur zum Nachweise dieses Körpers dienen können, sondern auch über die Beschaffenheit der in ihm mit dem Guanin verbundenen Atomgruppe Aufschluß geben; sie führen zu dem Schluß, daß das Vernin eine Kohlenhydratgruppe einschließt und als ein Glykosid zu betrachten ist. Die in ungekeimten Pflanzensamen bis jetzt nachgewiesenen nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen finden sich darin nur in so kleiner Menge vor, daß durch sie die im ganzen auf solche Verbindungen fallende Stickstoffmenge, bestimmt nach Stutzers Verfahren, allem Anschein nach nur zum Teil gedeckt wird. Als nicht unwahrscheinlich kann es bezeichnet werden, daß in ungekeimten Pflanzensamen auch peptonartige Stoffe sich finden. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 455.) ω

Findet man in Pflanzensamen und in Keimpflanzen anorganische Phosphate?

Von E. Schulze und N. Castoro.

Um zu prüfen, ob Samen oder Keimpflanzen anorganische Phosphate enthalten, haben die Verf. einen anderen Weg eingeschlagen als die früheren Autoren. Ihr Verfahren gründet sich auf die bekannte Tatsache, daß sowohl frisch gefälltes Tricalciumphosphat, als auch Dicalcium-

phosphat in einer neutralen Lösung von Ammoniumcitrat löslich sind, und daß man die Phosphorsäure aus dieser Lösung durch Magnesiamixtur ausfällen kann. Untersucht wurden die Samen von *Lupinus angustifolius*, *Lens esculenta*, *Vicia Faba*, *Zea Mais*, *Picea excelsa*, *Pinus Laricio*, *Pinus Strobus*, *Pinus Cembra*. Nur die Samen von *Pinus Strobus* lieferten eine Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat, deren Quantität jedoch ganz unbedeutend war. Alle übrigen Samenarten lieferten kein Ammoniummagnesiumphosphat. In diesen Objekten ließen sich also nach obigem Verfahren keine anorganischen Phosphate nachweisen, ein Ergebnis, welches im Einklange mit den von Hart und Andrews gemachten Beobachtungen steht. Anders war es bei etiolierten Keimpflanzen, bei welchen Niederschläge von Ammoniummagnesiumphosphat von nicht unbedeutlichem Gewicht erhalten wurden. Diese Versuche führen also zu der Schlussfolgerung, daß etiolierte Keimpflanzen im Gegensatz zu den ungekeimten Samen anorganische Phosphate in beträchtlicher Menge enthalten, und daß also in den bei Luftabschluß sich entwickelnden Keimpflanzen Phosphorsäure aus organischen in anorganische Verbindungen übergeht. Daß die diesem Schicksale verfallende Phosphorsäuremenge eine beträchtliche ist, läßt sich aus den Ergebnissen obiger Versuche schließen, wenn letztere auch nicht als Grundlage für genaue Berechnungen angesehen werden können. Man glaubte früher, daß in den Samen anorganische Phosphate als Reservestoffe aufgespeichert seien; jetzt müssen wir aber annehmen, daß vorzugsweise oder ausschließlich organische Phosphorsäureverbindungen als Reservematerial fungieren. Läßt man Keimpflanzen sich unter Lichtabschluß längere Zeit entwickeln, so geht ein Teil der Phosphorsäure aus organischen in anorganische Verbindungen über. Diese Umwandlung wird vermutlich nur in sehr geringem Maße eintreten, falls die Keimpflanzen unter normalen Verhältnissen sich entwickeln. Zu den Verbindungen, die in letzterem Falle auf Kosten des phosphorsäurehaltigen Reservematerials sich bilden, sind auch die Lecithine zu rechnen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1904. 41, 479.) ω

Ein neuer, verderblicher Schädling der Eiche.

Von W. Ruhland.

Der anscheinend ziemlich weit verbreitete Schädling zeigt seine Wirkung in einer gelbrötlichen bis braunen Verfärbung der Rinde, aus welcher die $\frac{1}{4}$ –2 mm breiten, schwärzlich grauen Pusteln des Pilzes hervorbrechen. Häufig ist ein toter Zweigansatz als mutmaßliche Infektionsstelle erkennbar. Ein Umsichgreifen der Erkrankung ist an gewisse Bedingungen geknüpft, von denen unzureichende Wasserzufuhr hervorgehoben wird. Der Erreger erwies sich als eine neue *Dothidea*, *D. noxia* Ruhl., zu der als Konidienform ein neues *Fusicoccum*, gekennzeichnet durch 6–10 kleine Tröpfchen im Inneren der Konidien, gehört. (*Zentralbl. Bakteriell.* 1904. [II] 12, 250.) sp

Fütterungsversuche mit getrocknetem Rübenkraut.

Von W. Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler.

Das Rübenkraut mit seinen Köpfen ist ein wertvolles Futter. Das einer hohen Rübenernte entstammende Kraut enthält ungefähr dieselbe Menge an verdaulichen stickstoffreichen Stoffen und die Hälfte an verdaulichen stickstoffhaltigen Stoffen wie eine Luzerneernte von 80 dz auf 1 ha. Auch der Düngewert des Rübenkrautes ist, hauptsächlich infolge der in ihm enthaltenen hohen Stickstoffmenge, ein verhältnismäßig hoher. Die Mehrernte an Hafer, welche bei den Versuchen in Lauchstädt durch Umpflügen des Rübenkrautes erzielt wurde, hatte einen Wert von 33 M auf 1 Morgen. Das getrocknete Rübenkraut hat im sandfreien Zustande ungefähr die Zusammensetzung eines mittleren Wiesenheues. Die mit getrocknetem Rübenkraut im Vergleiche zum Wiesenheu ausgeführten Fütterungsversuche haben ergeben, daß gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen des getrockneten Rübenkrautes dieselbe Lebendgewichtszunahme hervorriefen wie gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen des Wiesenheues. Da aber in Anbetracht des Schmutzgehaltes des getrockneten Rübenkrautes zur Beschaffung gleicher Nährstoffmengen mehr getrocknetes Rübenkraut als gutes Wiesenheu erforderlich war, so hatte das getrocknete Rübenkraut nicht ganz den Futterwert wie gutes Wiesenheu. Ein Versuch, bei welchem das gesäuerte Rübenkraut durch getrocknetes Kraut ersetzt wurde, ergab auch, daß das getrocknete Rübenkraut dieselbe Lebendgewichtszunahme hervorrief wie das gesäuerte. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 145.) ω

Chemische Analyse zweier japanischer Tabaksorten. Von M. Lehmann und S. Tobato. (*Landw. Versuchsstat.* 1904. 60, 113.)

Über den Einfluß des Kalkens und Mergels auf den Wickenertrag. Von Ulbricht. (*Landw. Versuchsstat.* 1904. 60, 135.)

Fütterungsversuche mit getrockneten Kartoffeln, Fleischmehl, Erdnußmehl, Reismehl, Maisschrot usw. Von Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese und W. Gröbler. (V. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt 1904, 126.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Prüfung des Natriumphosphates auf Schwefelsäure.

Von A. Hoffmann.

Verf. bemängelt die Prüfungsvorschrift des D. A.-B. IV dahin, es müsse angegeben werden, mit wieviel Salpetersäure anzusäuern sei. Ein zu geringer Gehalt löse das sich bildende Baryumphosphat nicht völlig, ein zu großer verhindere bezw. verlangsame die Ausscheidung des Baryumsulfates. Er schlägt folgende Fassung vor: „10 ccm Natriumphosphatlösung (1:20), mit 3 ccm officineller Salpetersäure und 5 Tropfen Baryumnitratlösung (1:20) versetzt, dürfen innerhalb 3 Minuten nicht getrübt werden“. Hierdurch wird ein über 3 Proz. Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) enthaltendes Präparat ausgeschlossen. (*Pharm. Ztg.* 1904. 49, 589.) s

Die Löslichkeit des Quecksilberdibromides und die Ursache der Trübung seiner Lösungen.

Von J. A. Larin.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Benzoe- oder Salicylsäure sind ihrer Unbeständigkeit und nicht scharfen Dosierung wegen neuerdings aus der ärztlichen Praxis durch das vollständig beständige und wohlcharakterisierte Quecksilberdibromid vielfach verdrängt worden. Nur wird oft von ärztlicher Seite darüber geklagt, daß die 1-proz. Lösung, mit Kochsalz bereitet, trübe wird. Dieser Umstand wird näher untersucht. Das Präparat läßt sich durch Auskristallisieren aus wässriger oder alkoholischer Lösung leicht rein in Form von Nadeln oder Prismen darstellen. In kaltem Wasser werden 0,8 Proz., in kochendem 8 bis 9 Proz. gelöst. Bei Zusatz von Bromkalium oder -natrium, sowie Kochsalz ist die Löslichkeit sehr groß; in physiologischer Beziehung ist letzterer Zusatz vorzuziehen. Wird die Lösung derart bereitet, daß gleiche Gewichtsteile Quecksilberdibromid und Kochsalz mit sehr wenig Wasser gelöst werden, und dann erst verdünnt, so hat Verf. bei Konzentrationen von 1–29 Proz. im Verlaufe eines Jahres keine Trübung der Lösung beobachten können. Der Grund einer Trübung liegt lediglich in dem Gehalte an Carbonaten des Calciums oder Natriums im Kochsalz oder im Ammoniakgehalte des destillierten Wassers. Letzteres ist vor dem Gebrauche auszukochen. Schon ein Gehalt von $\frac{1}{30000}$ an kohlenstoffsaurem Kalk im Wasser gab nach einigen Stunden einen weißen Niederschlag. Demnach ist eine absolute Reinheit der Lösungsmittel unerlässlich. (*Farmaz. Journ.* 1904. 42, 597.) a

Nachweis

von Verfälschungen gelber Wachse durch Prüfung auf Farbstoff.

Von P. Lemaire.

Verf. schlägt folgende Prüfungen vor: 1. Wenn man in Chloroform ein kleines Stück des zu untersuchenden Waxes löst und 2 oder 3 Tropfen Salzsäure der Lösung hinzugibt, so nimmt diese eine rosenrote Farbe an, sobald das Wachs künstlich gefärbt ist. 2. Man bringt ein Stückchen Wachs in einem Reagenrohr mit 5–6 ccm Wasser und $\frac{1}{2}$ ccm Seifensiederlauge zusammen. Man kocht und gibt zur Neutralisation genügend Salzsäure hinzu, so daß noch ein Überschuß von ihr vorhanden ist. Wenn auf Zusatz von Ammoniak eine blaßgrüne Färbung entsteht, so kann man das Wachs als unrein ansehen. 3. Man bringt in eine Porzellanschale ein Stückchen gelbes Wachs mit etwas Borsäure, erhitzt vorsichtig und dampft zur Trockne unter Rühren ein. Der Rückstand nimmt bei einem künstlich gefärbten Wachs eine rötliche Farbe an. (*Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux* 1904, Juni, nach *Répert. Pharm.* 1904. 3. Sér. 16, 356.) γ

Extr. Secalis cornuti fluidum.

Von Wiebelitz

Verf. macht darauf aufmerksam, daß nach der Vorschrift von Thymian-Fluidextrakt (Vorschriften zur Selbstbereitung pharm. Spezialitäten, Verlag des D. A.-V. 1903) sich *mutatis mutandis* ein vorzügliches Mutterkorn-Fluidextrakt darstellen läßt. (*Pharm. Ztg.* 1904. 49, 598.) s

Rexotan.

Von Aufrecht.

Dieses neue Präparat des Handels, welches als Darmadstringens und Darmdesinfiziens therapeutische Verwendung finden soll, ist angeblich ein Kondensationsprodukt aus Tannin und Harnstoff mittels Formaldehydes von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Es ist ein gelbbraunes, amorphes, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver; durch heiße rauchende Salzsäure wird es zerlegt, wobei sich Tannin, Kohlensäure und Ammoniak abspalten. Alkalische Kupfer- und Silberlösungen werden schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen reduziert. (*Pharm. Ztg.* 1904. 49, 590.) s

Darstellung der Formalin-Verbandmaterialien. Von P. Zelis. (*Pharm. Ztg.* 1904. 49, 617.)

Pharmakognostisches über *Brucea*. Von R. Müller. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver.* 1904. 42, 729.)