Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 6. Mai 1905. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 36.) No. 9. Jahrgang XXIX.

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.

Ein einfacher Apparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Gewichtsverlust.

Von L. Lehn Kreider.

Die für die Bestimmung flüchtiger Reaktionsprodukte bisher gebrauchten Apparate sind teils schwierig zu handhaben, teils ist ihre Herstellung eine komplizierte. Verf. beschreibt einen geeigneten Apparat, der sich leicht aus 3 Reagensgläsern herstellen läßt und nebenstehend abgebildet ist. Reagensglas *A* bleibt unverändert. *B* hat ein Loch von 1 cm Durchmesser im Boden und paßt dicht in *A* hinein; *C* ist so gewählt, daß es lose in *B* hineinpaßt. *C* ist unten zu einem dünnen Kapillarrohr ausgezogen. Bei der Benutzung des Apparates wird die Kapillare von *C* durch das Loch in *B* hindurchgesteckt, das mit Watte ausgefüllt ist, *B* enthält eine 6—8 cm hohe Schicht von körnigem Calciumchlorid. *B* und *C* werden zusammengestellt, wie es die Figur zeigt. *C* trägt oben einen durchbohrten Stopfen, durch den ein mit Gummischlauch und Glasstab verschließbares Glasrohr geht. Durch Saugen an diesem wird die Lösung durch die Kapillare in *C* hineingezogen und beim Verschließen des Schlauches das Reagens in *C* unter atmosphärischem Druck zurückgehalten. *A* und *B* können durch Paraffin an der Mündung sicher verbunden werden. Bei der Ausführung der Bestimmungen wird die Substanz in *A* gewogen, die Lösung (10—15 ccm) nach *C* hineingesogen, *A* über *B* gesteckt und mit Paraffin verschlossen; dann wird der Apparat gereinigt und gewogen. Durch Öffnen des Verschlußrohres von *C* fließt die Lösung von *C* nach *A*. Das sich bildende flüchtige Produkt entweicht durch das Calciumchlorid, wo es getrocknet wird, und geht aus dem ringförmigen Raum zwischen *B* und *C* hinaus. Nach beendeter Reaktion wird durch *C* ein trockner Luftstrom zur Vertreibung der flüchtigen Produkte getrieben, der Apparat geschlossen und nochmals gewogen. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des flüchtigen Produktes an. Die vom Verf. mit seinem Apparat erzielten Resultate, die in Tabellen der Arbeit beigegeben sind, sind recht gute. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. **44**, 154.) ϑ

Chemische Kleinigkeiten.

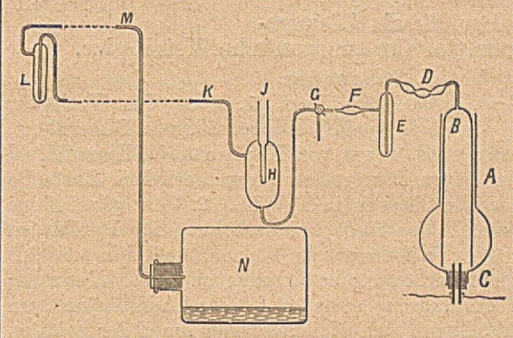
Von F. Küspert.

1. Zwei Versuche zum Bunsenbrenner. Daß das Zurückschlagen des kurzen Bunsenbrenners einer Gasglühlichtlampe nach Abnahme der Zylinderkrone mit Stiftträger nur durch die geringe Länge des Brennerrohres und nicht durch die allzu reichliche Luftzuführung bedingt ist, zeigt Verf. dadurch, daß er auf den Brenner eine gut aufsitzende Röhre (z. B. entsprechend weiten Korkbohrer) aufsetzt. Es entsteht dann eine gute Flamme mit blauem kegelförmigem Kern. Die Beeinflussung der Flammengröße durch Luftzufuhr kann gleichfalls am besten am Gasglühlicht gezeigt werden. Nimmt man Zylinder und Strumpf, aber nicht die Zylinderkrone ab, so wird die über einem Drahtnetz herausbrennende unruhige Flamme ruckweise größer, wenn man ein Luftloch nach dem andern mit den Fingern verschließt, beim Öffnen derselben aber wieder kleiner. — 2. Zur Demonstration der leichteren Löslichkeit des gefällten kohlensauren Kalkes gegenüber feinst gepulvertem Kalkstein empfiehlt Verf. künstliches käufliches kohlensaures Wasser (künstliches Selterswasser) zu verwenden, anstatt, wie üblich, Kohlensäuregas in das Wasser einzuleiten, in welchem die Carbonate suspendiert sind. (Ztschr. physik. u. chem. Unterr. *1904*. **17**, 352.) η

Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas.

Von W. P. Jorissen und W. E. Ringer.

Da aus vorläufigen Versuchen hervorgegangen war, daß die Einwirkung von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas äußerst schwach sein würde, wurden Apparat und Gasgemisch möglichst empfindlich gemacht. Das Gas wurde in *D* und *E* durch Wasser gewaschen, *E* ist mittels *F* mit dem Dreiweghahn *G* verbunden. Anfangs wurde das Gas in Lauge geleitet, wobei es so weit wie möglich gleichen Druck wie später zu überwinden hatte, wenn es durch den Apparat geleitet wurde. Letzteres dauerte mehrere Tage. Im „Insolationsgefäß" *H* ist ein kleines Röhrchen *J* eingeschmolzen; dessen untere Hälfte besteht aus äußerst dünnem Glase. Das ebenfalls sehr dünnglasige Radiumbromidröhrchen wurde mit einem durch Siegellack befestigten Nähfaden in das genau umschließende Röhrchen des Gefäßes *H* gebracht. In diesem befinden sich etwa 2 ccm Wasser. Die Waschflasche *L* ist so eingerichtet, daß beim Durchleiten des Gases dieses etwa den gleichen Druck zu überwinden hatte, wie später vom Wasser aus der Waschflasche *L* auf das Gasgemisch in der horizontalen Röhre *K* ausgeübt wurde. Durch eine kurze Belichtung konnte es leicht bis zum äußersten Ende der horizontalen Röhre gebracht werden. Durch diese Einrichtung war ein schnelles Einstellen des Gleichgewichtes, nach dem Durchleiten, ermöglicht. Nach Beendigung des Versuches wird die Waschflasche *L* mittels eines kleinen dickwandigen (unter Quecksilber getauchten) Schlauches und einer dünnen, gläsernen Röhre mit der Flasche *N* verbunden, welche sich auf dem Boden des Thermostaten befand, und in welcher genügend Quecksilber mit darübergeschichtetem Wasser war, um sie unter Wasser zu halten. Die Verf. geben in Tabellen die gefundenen Werte an, wollen aber nun mit trocknem Chlorknallgas und einer größeren Menge Radiumbromid die Versuche wiederholen, um den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Induktionsperiode bei Beleuchtung mit einer konstanten Flamme zu untersuchen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 899.) γ



Zur Frage über die Stellung der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Spannungsreihe bei hohen Temperaturen.

Von H. Danneel und L. Stockem.

Die Verf. gelangen zu dem Ergebnis, daß das Natrium bei Temperaturen über 800° kein Calcium aus reinen geschmolzenen Salzen, einschließlich des Jodids, auszufällen vermag, daß sich bei mittlerer Rotglut eine Natrium-Calciumlegierung bildet, hier also die freien Bildungsenergien der Natrium- und Calciumsalze nicht weit voneinander entfernt liegen, daß dagegen das Kalium, welches bei niederen Temperaturen zweifellos positiver ist als das Calcium, dies auch bei höheren Temperaturen bis zu heller Rotglut bleibt. (Ztschr. Elektrochem. *1905*. **11**, 209.) *d*

Zur Löslichkeit von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid im Wasser.

Von A. Meusser.

Verf. hat die Gleichgewichte der binären Systeme KCl, KBr, KJ bestimmt, jedes gegen Wasser und wässerige Lösungen der gleichen Halogenide gegen Eis. Die Bestimmungen geschahen nach der bekannten thermometrischen Methode. In der Tabelle bedeuten A : g Salz in 100 g Lösung, B : g Salz auf 100 g Wasser.

KCl			KBr			KJ		
t°	A	B	t°	A	B	t°	A	B
+18,5	25,0	33,3	10,5	38,3	62,1	— 1	55,0	122,2
11,5	23,8	31,2	10	—	60,7	— 5	54,5	119,8
10	—	30,8	3,5	35,7	55,5	— 4	54,0	117,4
7,5	23,0	29,8	0	34,5	52,6	— 10	53,5	115,1
2,5	22,2	28,4	— 5	33,3	50,1	—	—	—
0	—	27,5	— 8	32,2	47,5	— 14	42,7	75,8
— 1	21,4	27,2	— 11,5	31,2	45,3	— 11,5	39,3	64,7
— 4,5	20,6	25,9	— 11	31,0	44,9	— 9,5	34,0	51,5
— 9	19,3	23,9	— 10,5	29,5	41,8	— 7	29,9	42,6
— 8,5	17,7	21,5	— 10	—	39,7	— 6	25,6	34,4
— 8	16,7	20,0	— 8,5	26,3	35,7	— 5	22,5	25,7
— 7	14,9	17,5	— 8	23,8	31,2	—	—	—
— 6	13,6	15,7	— 6,5	20,0	25,0	—	—	—
— 5,5	12,5	14,3	—	—	—	—	—	—

Die vom Verf. ermittelten Zahlen stimmen einigermaßen mit den von Landolt-Börnstein veröffentlichten überein und geben keine Andeutung für Hydratbildung. Die Lage der eutektischen Punkte hat Verf. wiedergegeben. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. **44**, 79.) δ

Die Dissoziation des Cadmiumjodids.

Von J. W. Mc Bain.

Die Beobachtung, daß die scheinbare Überführungszahl der Anionen bei Cadmiumjodid größer als 1, die der Kationen negativ ist, hat man dadurch erklärt, daß auch doppelte Molekeln in der Lösung existieren, und daß sie sich in die Ionen $Cd^{\cdot\cdot}$ und CdJ_4'' dissoziieren. Verf. zeigt nun, daß es möglich ist durch Berücksichtigung der Daten über die Überführung, die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung eine ziemlich bestimmte Kenntnis der Konzentrationen der vielen möglichen Ionen- und Molekelkomplexe zu erhalten. Verf. führt dann den dabei einzuhaltenden Gedankengang durch und vergleicht die damit abzuleitenden Ergebnisse mit den Versuchsresultaten, soweit solche vorliegen. Er findet es wahrscheinlich, daß sich die wirklichen Überführungszahlen der Ionen mit der Verdünnung nicht ändern, und daß der Einfluß der Konzentration auf die Beweglichkeit der Ionen nur gering ist. (Ztschr. Elektrochem. *1905.* **11**, 215.) *d*

Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für anorganische Metallsalze.

Von J. Schroeder.

In vorliegender Arbeit berichtet Verf. 1. über das Verhalten von Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und cyanid, von Silbernitrat, -sulfat, -cyanid und -sulfocyanid, sowie von Kupferchlorid, Eisenchlorid und -chlorür in Pyridin gegen Reagentien in wasserfreiem Zustande und gegen Lösungen von Metallsalzen in Pyridin. 2. Verf. gibt infolge seiner Ergebnisse die molekulare Siedepunktserhöhung für Pyridin zu 28,4 an. 3. Verf. glaubt annehmen zu können, daß die aus der Beobachtung der Siedepunktserhöhung bestimmten zu hohen Werte der Molekulargewichte zurückzuführen seien auf eine Assoziation von Molekeln des Lösungsmittels mit den Molekeln oder Ionen der gelösten Metallsalze in der Lösung. 4. Die Reaktionen zwischen den gelösten Salzen und den angewandten Reagentien verlaufen oft wie in wässerigen Lösungen, so daß sich auf einen Zerfall der gelösten Salze in Ionen schließen läßt; auch die in Pyridin anders als in Wasser verlaufenden Reaktionen beweisen, daß, bei Betrachtung der chemischen Umsetzungen als Ionenreaktionen, wenigstens ein teilweiser elektrolytischer Zerfall der in Pyridin gelösten Metallsalze anzunehmen ist. 5. Das Entstehen von Niederschlägen ist abhängig von den Produkten, die sich aus den vorhandenen Ionen bilden können. Haben diese Produkte in Pyridin ein kleines Löslichkeitsprodukt, so fallen sie infolge Überschreitens des letzteren bald aus; ist aber ein Nebeneinanderbestehen der Ionen im Pyridin möglich, so tritt keine Ausscheidung ein, sondern in manchen Fällen kann sich die Umsetzung zwischen den in Lösung befindlichen Ionen an der Farbänderung erkennen lassen. 6. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der in Pyridin gelösten Metallsalze gegenüber ihrem Verhalten in Wasser zeigt sich da, wo in den Wasserlösungen die Reaktionen unter Mitwirkung des Wassers verlaufen. 7. Verf. glaubt, die auch von ihm bestätigt gefundene Erscheinung, ein großer Wassergehalt beeinflusse den Reaktionsverlauf in Pyridin nicht, auf eine Assoziation der Wassermolekeln mit Molekeln des Lösungsmittels bei großem Überschuß des Pyridins zurückführen zu können. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **44**, 1.) *ϑ*

Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Herrn P. Rohland zur Antwort. Von E. Jordis. (Ztschr. Elektrochem. *1905.* **11**, 223.)

Allgemeine Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „thermochemischen Studien". Von J. Thomsen. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **71**, 164.)

Über den Einfluß von Kohlenstoff, Phosphor, Mangan und Schwefel auf die Bruchfestigkeit des Martinstahls. Nach Campbell. (Stahl u. Eisen *1905.* **25**, 82, 337, 402.)

Strahlung und elektromagnetische Theorie. Von R. Hargreaves. (Phil. Mag. *1905.* 6. Ser. **9**, 313.)

Einwirkung von Radium auf den elektrischen Funken. Von R. S. Willows und J. Peck. (Phil. Mag. *1905.* 6. Ser. **9**, 378.)

Der Ursprung des Radiums. Von Bertram B. Boltwood. (Phil. Mag. *1905.* 6. Ser. **9**, 599.)

Über die Spektren der Erdalkalifluoride im elektrischen Flammenbogen. Von Ch. Fabry. (Journ. Phys. *1905.* 4. Sér. **4**, 245.)

Apparat zur automatischen und fortwährenden Reinigung des Quecksilbers. Von A. Turpain. (Journ. Phys. *1905.* 4. Sér. **4**, 256.)

Einfluß der Temperatur der flüssigen Luft auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen. Von James Dewar und Asholt Hadfield. (Ann. Chim. Phys. *1905.* 8. Sér. **4**, 556.)

2. Anorganische Chemie.

Über kolloidales Selen.

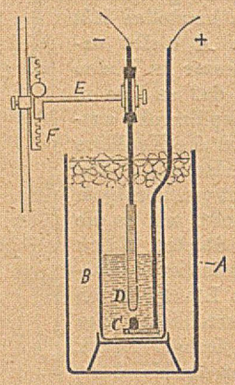
Von C. Paal und C. Koch.

In einer wässerigen Lösung von seleniger Säure, die in eine solche von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium eingetragen wird, tritt Fällung ein, die durch Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Durch Salzsäure tritt in der mit Hydrazinhydrat versetzten Lösung Reduktion ein, indem die Flüssigkeit rote Flocken der Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Selen mit freier Protalbin- bezw. Lysalbinsäure ausscheidet. Die Fällung ist in Wasser unlöslich, in ätzenden und kohlensauren Alkalien dagegen löslich. Die Verf. lösten in Natriumcarbonat, da dieses das kolloidale Selen nicht verändert, und reinigten durch Dialyse gegen Wasser. Durch vorsichtiges Eindunsten wurden die Hydrosole in fester, beständiger, wasserlöslicher Form erhalten. Auf diesem Wege wurden sehr hochprozentige Präparate von kolloidalem Selen gewonnen. Man kann an Stelle des Hydrazinhydrates auch Hydroxylamin in Form seiner Salze verwenden, was nicht so kostspielig ist. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 526.) *δ*

Darstellung von gelbem Arsen mittels des Lichtbogens.

Von A. Stock und W. Siebert.

Wenn man unter Schwefelkohlenstoff den elektrischen Lichtbogen zwischen Arsenelektroden überspringen läßt, verdampft das Arsen, kondensiert sich im umgebenden Schwefelkohlenstoff und geht größtenteils als gelbe Modifikation iu Lösung. Die Anode braucht nicht Arsen zu sein, sondern kann durch ein Stück Lichtbogenkohle ersetzt werden. Die Kathode aus reinem Arsen herzustellen, macht wegen des Zerfallens des geschmolzenen Arsens beim Erkalten in Kristalle Schwierigkeiten.



Die Verf. stellten die Kathode daher aus einer Legierung von gleichen Teilen Arsen und Antimon her. Letzteres zerstäubt im Lichtbogen zu feinem schwarzem Pulver, ohne daß die Arsenlösung auch nur Spuren davon aufnähme. Die Versuchsanordnnng war folgende: In einem Filterstutzen *A* (4 l) stand auf einem Glasfuß das Becherglas (800 ccm) *B*. Über dessen Boden befand sich die Kohlenanode *C*, über dieser die Arsenantimonkathode *D*. Der Kathodendraht wird durch ein Glasrohr, von *E* gehalten, isoliert, das durch *F* beliebig auf und ab zu schieben ist. In *B* sind 500 ccm trockner destillierter Schwefelkohlenstoff, der übrige Raum zwischen *A* und *B* ist mit Wasser und reinem Eis gefüllt. Durch Abwärtsschrauben vor *D* wurde der Lichtbogen zwischen *D* und *C* erzeugt. Der Strom muß nach etwa 5 Min. unterbrochen werden, um den erwärmten Schwefelkohlenstoff wieder abzukühlen. Bei einiger Vorsicht beim Arbeiten erhält man eine etwa 1-proz. Lösung von gelbem Arsen; die Ausbeute betrug im günstigsten Falle bis 70 Proz. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 966.) *γ*

Das Atomgewicht des Stickstoffs.

Von Ph. A. Guye und St. Bogdan.

Das Prinzip der neuen Bestimmungsmethode ist das folgende: Ein bekanntes Gewicht eines Stickstoffoxydes wird über ein vorher gewogenes, heißen Sauerstoff absorbierendes Metall geleitet und der Stickstoff als metallisches Nitrid bestimmt. Die so erhaltenen ersten Resultate führten zu dem Ergebnis, daß das Atomgewicht des Stickstoffs unterhalb 14,04 liegen muß, so wie es heute noch angenommen wird. (Bull. Societätii de Sciinte din Bucuresci *1905.* **13**, 393.) *δ*

Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorides.

Von A. Gutbier und J. Lohmann.

Die Verf. fassen ihre Resultate kurz, wie folgt, zusammen: Die Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Chlor auf Stickstoffperoxyd entstehen, sind nicht als Nitroxylchlorid NO_2Cl zu betrachten. Bei der Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat konnten in den Reaktionsprodukten Chlorionen in meßbarer Menge nicht nachgewiesen werden. Bei der Reaktion zwischen Stickstoffperoxyd und Phosphorpentachlorid wurde Nitrosylchlorid erhalten. Das Chlorid der Salpetersäure ist bisher noch nicht dargestellt worden. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **71**, 182.) *γ*

Zur Kenntnis des Natriumamides.

Von F. Ephraim.

Die Versuche des Verf., durch Einwirkung von Halogen (oder Schwefel) auf Natriumamid direkt zu wasserfreiem Hydrazin zu kommen, $2NaNH_2 + Br_2 = 2NaBr + NH_2NH_2$, gelangen nicht, obwohl energische Reaktion eintrat, jedoch nach anderer Richtung. In zweiter Linie wurde die Einwirkung fein verteilter Metalle auf schmelzendes Natriumamid studiert. Während Kupfer, Zinn, Eisen und Silber ohne Einwirkung blieben, entstand mit Magnesium unter sehr heftiger Reaktion Magnesiumnitrid Mg_3N_2. Auch recht energisch ist die Umsetzung des Natriumamides mit Metallsalzen, wobei es sich als starkes, vorzügliches Reduktionsmittel erweist. Es verwandelt z. B. die Chloride und Sulfate der Schwermetalle in Metalle, die Alkalisulfate in Sulfide. Die Nitrate zersetzt es auch äußerst lebhaft, ebenso die Phosphate; von letzteren aber die der Erdalkalien nur teilweise. Oxyde, mit Ausnahme des Zinndioxydes und der Oxyde des Calciums, Magnesiums und Aluminiums, werden glatt zu Metallen reduziert. Bemerkenswert ist die große Neigung des

Natriumamides, Verbindungen, welche die Elemente des Wassers enthalten, Wasser zu entziehen. So werden alle Schwermetallhydroxyde sehr leicht in Metalloxyde verwandelt. Kristallwasserhaltige Salze werden erst in wasserfreie und dann bei genügender Menge des Natriumamides auch in Oxyde verwandelt. Sulfurylchlorid reagiert mit Natriumamid unter Feuererscheinung und Explosion; durch Verdünnungsmittel gelang eine Mäßigung der Reaktion nicht. Schweflige Säure reagiert nicht auf Natriumamid. Die von Titherley[1]) gemachten Versuche mit Borsäure und Kieselsäure wurden vom Verf. bestätigt. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 185.) ϑ

Über das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat ($Na_3PS_4 + 8H_2O$).

Von E. Glatzel.

Das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat der Formel $Na_3PS_4 + 8H_2O$ bildet wasserhelle, farblose bezw. weiße Kristalle des monoklinen Systems. Durch Wasser, selbst durch geringste Mengen, wird es leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt; das völlig unzersetzte Salz ist deshalb schwer zu erhalten. Das einmal trockne Salz läßt sich in geschlossenen Behältern lange Zeit aufbewahren. Beim Erhitzen des Salzes wirkt zum Teil das Kristallwasser zersetzend ein; beim Lösen in Wasser, besonders heftig nach dem Erhitzen, tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein. Ebenso verläuft die Einwirkung von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure auf das Salz. Konzentrierte Säuren bewirken außerdem noch Schwefelabscheidung. In konzentrierter Natriummonosulfidlösung ist das Salz ohne Zersetzung löslich. Bringt man Metallsalzlösungen zu dem Salze, so bilden sich verschieden gefärbte Niederschläge oder gefärbte Lösungen. Das Natriumsulfophosphat läßt sich aus kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid, Phosphorpentasulfid und Wasser darstellen. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes im Wasser gibt die Verwendung einer wässerigen Lösung des Natriummonosulfides schlechte Resultate, wie auch die Anwendung des letzteren in fester Form in zu geringer, nur der Bildungsgleichung entsprechender Menge nur negative Ergebnisse zeitigt. Das Salz läßt sich hingegen mit Erfolg dann gewinnen, wenn man eine größere Menge festes kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid mit wenig Phosphorpentasulfid zusammenschmilzt und das Reaktionsprodukt mit einer nicht zu großen Menge Wasser durch Erwärmen löst:

$$3\{Na_2S + 9H_2O\} + P_2S_5 = 2\{Na_3PS_4 + 8H_2O\} + 11H_2O.$$

Das Salz läßt sich sehr gut aus einer konzentrierten Natriummonosulfidlösung auskristallisieren. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 65.) ϑ

Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure III.

Von E. Jordis.

Die Entscheidung der Frage, ob es möglich ist, die verschiedenen Formen der Kieselsäure vollkommen rein zu erhalten, beantwortet Verf. auf Grund seiner ausführlichen Versuche in vorliegender Arbeit. Demnach ist es ausgeschlossen, reine Kieselsäure im Solzustande darzustellen; jedoch kann diese Form der Kieselsäure Untersuchungen zu Grunde gelegt werden, wenn sie genau definiert und jedesmal quantitativ untersucht wird. Die feste, mehr oder weniger entwässerte Kieselsäure ist die einzige, die in der Tat ganz rein und frei von Fremdkörpern erhalten werden kann. Eine genaue ausführliche Darstellung dieser gibt Verf. an. Ein wirklich reines Kieselsäuregel hat Verf. bisher noch nicht darstellen können. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 200.) ϑ

Die Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ferrichlorid.

Von J. Brown.

Auf Grund seiner Versuche über die Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ferrichlorid kommt Verf. zu dem Schluß, daß die Wagnerschen Versuche[2]) den katalytischen Einfluß des Ferrichlorides in keiner Hinsicht beweisen und auch nicht für die angenommene Bildung einer Ferrochloridwasserstoffsäure sprechen. Sie zeigen vielmehr nur, daß eine größere oder geringere Menge von Chlor in Lösung zurückgehalten wird, und beweisen die größere oder geringere Oxydationswirkung des Chlors auf Oxalsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Ferrichlorid. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 145.) ϑ

Über die Einwirkung von Persulfaten auf Halogenide.

Von M. Dittrich und H. Bollenbach.

Die Verf. konnten feststellen, daß durch die Einwirkung von Persulfaten in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat aus Chloriden und Bromiden auch bei längerer Einwirkung nur zum geringen Teile Chlorate und Bromate sich bilden, während Jodide sich ohne Schwierigkeit vollständig in Jodate überführen lassen; eine Bildung von Perchloraten bezw. Perjodaten war aber in keinem Falle nachzuweisen. Die Beobachtung steht im auffallenden Gegensatze zu den Wirkungen, welche die Natur hervorzubringen vermag. In den Salpeterlagern Chiles finden sich bekanntlich neben Chloraten nicht unbeträchtliche Mengen von Perchloraten, deren Bildung auf die Tätigkeit von Organismen zurückzuführen ist; diese sind demnach imstande, die Chloride in ihre höchste Oxydationsstufe überzuführen, während es durch starke chemische Agentien, wie durch das besonders in saurer Lösung durch Ozonentwickelung so heftig explodierend wirkende Persulfat, nur gelang, selbst bei Gegenwart überschüssiger Silbersalze, Chlorate, Bromate bezw. Jodate darzustellen, ohne auch nur eine Spur von deren Perverbindungen zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 747.) γ

[1]) Journ. Chem. Soc. *1894*. 65, 504; *1897*. 71, 460.
[2]) Wagner, Maßanalytische Studien, Leipzig 1898.

Über die Bologneser Leuchtsteine. (I. Mitteilung.)

Von L. Vanino und J. Gans.

Werden 60 g Baryumthiosulfat mit 6 ccm einer 0,5-proz. alkoholischen Urannitratlösung und 12 ccm einer 0,5-proz. alkoholischen Wismutnitratlösung gemischt, die Substanz 3/4 Std. im Rößlerofen erhitzt, und nach dem Erkalten die Tiegelinhalte vorsichtig geleert, so erhält man Stücke von sehr starker Phosphoreszenz. Auch Versuche mit Thoriumnitrat lieferten schön phosphoreszierende Stücke. Der aus Strontiumthiosulfat dargestellte Stein jedoch übertrifft an Leuchteffekt die Präparate des Baryums durchweg. Versuche, in der Lenardschen Masse den Schwefel durch Tellur bezw. Selen zu ersetzen, verliefen negativ; ebenso führten auch Versuche mit Calciumthiosulfat zu keinem wesentlichen Ergebnis. Dagegen war ein Zusatz von Flußspat zu der Strontianitmasse zweckmäßig; die Vorschrift hierfür ist: $SrCO_3$ 100, K_2SO_4 0,5, Na_2SO_4 0,5, $MnSO_4$ 0,4, CaF_2 20, S 100 g. Die Masse wird wieder 3/4 Std. im Rößlerofen erhitzt und leuchtet intensiv goldgelb. Die Verf. stellten im ganzen etwa 50 Leuchtsteine dar und gelangten zu dem Ergebnis, daß zu den schönsten Phosphoren die Massen von Lenard (goldgelb), Mourelo (hellgelb), Vanino (smaragdgrün) und die sogen. Balmainsche Masse (violett) gehören, deren Zusammensetzung sie genau angeben. Diese Leuchtsteine haben um so größere Wichtigkeit, als sie zu den besten Phosphoren der Gegenwart gehören. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Journ. prakt. Chem. *1905*. 71, 196.) γ

Spektrographische Untersuchung einiger Thorpräparate.

Von G. Eberhard.

Verf. hat festgestellt, daß auf Grund der spektroskopischen Untersuchung nichts für die Annahme einer Zerlegung des Thoriums spricht. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 826.) γ

Über Magnesium-Bleilegierungen.

Von G. Grube.

Beim Schmelzen von Blei und Magnesium in verschiedenen Gewichtsverhältnissen fand Verf., daß sich, wenn die Temperatur von 750° nicht überschritten wird, nur eine Verbindung beider Metalle bildet, die der Formel $PbMg_2$ entspricht. Verf. hat ein vollständiges Schmelzdiagramm der Magnesium-Bleilegierungen festgestellt und die Konzentration, bei der das Maximum der Schmelzkurve liegt, auf dreierlei Weise ermittelt. Die Blei-Magnesiumverbindung der Formel $PbMg_2$ ist spröde, auf frischem Bruch von stahlblauer Farbe und in trockner Luft beständig. Dagegen zerfällt sie an feuchter Luft schnell zu einem schwarzen Pulver, welches sich langsam zu einem Oxyhydrat oxydiert, das der Formel $(PbO.2MgO.)3H_2O$ entspricht. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 117.) ϑ

Über chlorierte und bromierte Molybdänate, über Molybdänite und über einige ihnen zugrunde liegende Säuren.

Von R. F. Weinland und W. Knöll.

Die Eigenschaft der Metallsäuren und ihrer Salze, im allgemeinen ihren Sauerstoff durch Chlor und Brom dann ersetzen zu können, wenn Schwefel an seine Stelle zu treten vermag, fanden die Verf. auch für Molybdänate bestätigt. Namentlich Chlor ersetzte in diesen Verbindungen Sauerstoff und Hydroxyl. Dies wurde beobachtet einmal bei der Molybdänsäure selbst, sodann bei den normalen und primären Molybdänaten und bemerkenswerterweise auch in den sehr sauren Polymolybdänaten. Brom vermochten die Verf. an Stelle von Sauerstoff nur in wenigen Fällen bei normalen und primären Molybdänaten einzuführen. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, daß in den zur Abscheidung der Salze nötigen stark bromwasserstoffsauren Lösungen das sechswertige Molybdän teilweise zu fünfwertigem reduziert wird, und daß andererseits bei Zusatz von überschüssigem Brom (zur Reduktionsvermeidung) die Perbromide der betreffenden Basen entstanden. Dagegen gelang es den Verf., aus obigen stark bromwasserstoffsauren Lösungen (die neben sechswertigem auch fünfwertiges Molybdän enthielten) eine Reihe bromierter Verbindungen herzustellen, die sich von einigen Hydraten (Säuren) des von P. Klason[3]) entdeckten Oxydes Mo_2O_5 ableiten. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. 44, 81.) ϑ

Revision des Atomgewichtes von Cadmium.

Von G. P. Baxter und M. A. Hines.

Das Atomgewicht des Cadmiums wurde von den Verf. aus $CdCl_2:2AgCl$ und $CdCl_2:2Ag$ bestimmt und zu 112,47 bezw. 112,46 ermittelt, je nachdem für Ag = 107,93 oder 107,92 (auf Sauerstoff = 16,00 bezogen) angenommen wurde. Für Chlor wurde das Atomgewicht zu 35,473 angenommen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905*. 27, 222.) δ

[3]) D. chem. Ges. Ber. *1901*. 34, 148.

Über Dibromotetramminkobaltsalze.

Von A. Werner und A. Wolberg.

Die der Formel $[Br_2Co(NH_3)_4]X$ entsprechenden Dibromotetramminkobaltsalze haben die Verf. dargestellt und genau charakterisiert. Als Ausgangsmaterial diente das Carbonatotetramminkobaltbromid, $[O_3C:Co(NH_3)_4]Br$; unter Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure geht dieses in Dibromotetramminkobaltbromid über:

$$[O_3C:Co(NH_3)_4]Br + 2HBr = [Br_2Co(NH_3)_4]Br + H_2O + CO_2.$$

Das Bromid der Reihe kann in das Chlorid übergeführt werden, und hieraus sind die verschiedensten Salze darstellbar. Die Verf. haben das Jodid, Chloroplatinat, Chloroaurat, Chloromercurat, Sulfat, Nitrat, Bichromat und Rhodanat der neuen Reihe erhalten. Alle sind intensiv grün gefärbt. Ein charakteristischer Unterschied besteht zwischen der Zusammensetzung der Sulfate. Während nämlich in der Dichlororeihe nur ein saures Sulfat besteht, $[Cl_2Co(NH_3)_4]SO_4H$, ist das Sulfat der Dibromoreihe ein neutrales, $[Br_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$. Die Dibromotetramminsalze lösen sich mit grüner Farbe in Wasser, werden aber in Lösung außerordentlich schnell verändert. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 992.) γ

Über die Hexaoxyplatinsäure.

Von J. Bellucci.

Die Hexaoxyplatinsäure $[Pt(OH)_6]H_2$ kann als Derivat der Hexachlorplatinsäure $[PtCl_6]H_2$, aus der sie tatsächlich entsteht, betrachtet werden. Die Platinate, denen Verf. auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse die Formel $[Pt(OH)_6]X_2$, anstatt der Formel PtO_3X_2, $3H_2O$ zuschreibt, entstehen außer bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Hexaoxyplatinsäure, $[Pt(OH)_6]H_2 + 2KOH = [Pt(OH)_6]K_2 + 2H_2O$, auch beim Einwirken auf Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4 + 2KOH = [Pt(OH)_6]K_2$. Verf. hat das Kalium-, Natrium-, Silber- und Thallosalz der Hexaoxyplatinsäure dargestellt und beschrieben. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **44**, 168.) ϑ

Über das Spratzen der Alkalivanadate. Von W. Prandtl[4]). (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 657.)

Zur Formel der hydroschwefligen Säure. Von A. Bernthsen[5]). (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1048.)

Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Von M. Bahlen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1057.)

Zur Konstitution der aldehydschwefligsauren Salze und der hydroschwefligen Säure. Von K. Reinking, E. Dehnel und H. Labhard. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **39**, 1060.)

Über Halogendoppelsalze des vierwertigen Antimons. Von R. F. Weinland und H. Schmid. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1080.)

Über die Perborate. Von J. Bruhat und H. Dubois. (Répert. Pharm. *1905.* 3. Sér. **17**, 102.)

Über die Zusammengesetztheit des Berylliums. Von Ch. L. Parsons. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 233.)

Über Manganate, deren Darstellung und Verwendung. Von A. Gawalowski. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1905.* **43**, 377.)

3. Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.

II. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von Th. Posner.

Verf. teilt mit, daß er bei der Untersuchung ungesättigter Kohlenwasserstoffe gefunden hat, daß diese im allgemeinen ganz leicht Mercaptan zu addieren vermögen, eine Eigenschaft, die nicht durch die Nachbarschaft einer Ketogruppe bedingt ist. Eine Anhäufung von Phenylgruppen erschwert die Reaktion der verschiedensten Komplexe mit Mercaptanen, so daß weder aus Stilben ($C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$), noch aus Diphenylbutadien ($C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$) Mercaptanadditionsprodukte erhalten werden konnten. Diese normale Reaktion findet bei den Gasen (Äthylen z. B.) nur deshalb nicht statt, weil es infolge der Schwerlöslichkeit der Gase in den verwendbaren Lösungsmitteln nicht möglich ist, molekulare Mengen von Mercaptan und Olefin zusammenzubringen. Ferner untersuchte Verf., ob Thiophenol sich an Olefine nach Art der Phenole, d. h. mit einem Kernwasserstoff, oder mit dem Sulfhydroxylwasserstoff, d. h. nach Art der übrigen Mercaptane, addiert. Es ergab sich, daß das letztere der Fall ist:

$$\frac{X}{Y}>C:C<\frac{V}{W} + HS.C_6H_5 = \frac{X}{Y}>\overset{H}{\dot{C}}:\overset{S.C_6H_5}{\dot{C}}<\frac{V}{W}$$

Der Mercaptanrest wird allgemein an das am meisten hydrierte Kohlenstoffatom gebunden. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 646.) δ

Über Allylmethylisobutylcarbinol.

Von D. Marko.

Zur Darstellung des Allylmethylisobutylcarbinols wurde ein Gemisch von 100 g Methylisobutylketon, 336 g Jodallyl und $^1/_{10}$ der Volumenmenge trocknen Äthers unter Abkühlung tropfenweise auf fein gekörntes Zink in einer Retorte gegossen. Nachdem dieses Produkt durch Wasser zerlegt war, wurde es einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die letzte Fraktion bei 172—175° bestand aus dem gewünschten Körper und wurde zu 15,5 Proz. der theoretischen Menge erhalten. Das Allylmethylisobutylcarbinol stellt eine farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch und brennendem Geschmack dar, die sich in Wasser nicht, in Alkohol und Äther dagegen leicht löst; beim Abkühlen auf —25° bleibt sie flüssig. Als korrigierter Siedepunkt für das Carbinol ist 173,7° bestimmt. Der Ausdehnungskoeffizient ist

$$\alpha = 0{,}000913 \left(\frac{\alpha_{\frac{t+t}{2}}}{} = \frac{d+d_1}{t_2-t}\right)$$

Verf. hat noch einige Derivate des Körpers dargestellt und beschreibt sie. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **71**, 258.) δ

Zur Geschichte des Aminoacetons.

Von S. Gabriel.

Bei Einwirkung von Aminoaceton auf Benzaldehyd hatte Th. Alexander[6]) nur die vom Verf. und G. Pinkus[7]) gemachten Angaben über die Darstellung von Aminoacetonchlorhydrat berücksichtigt und übersehen, daß Verf. das Salz inzwischen völlig rein analysieren konnte. Wurde eine Lösung von 8 g reinem Amidoacetonchlorhydrat in 40 ccm absolutem Alkohol mit 3 ccm absoluter Blausäure versetzt, und das Ganze in einer verschlossenen Flasche 8 Tage stehen gelassen, so setzen sich allmählich kristallische Warzen (etwa 1,5 g) an der Gefäßwand ab. Nach Waschen mit Alkohol wurden diese in etwa 25 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei Geruch nach Blausäure auftritt. Nach dem Erkalten scheidet sich 0,3 g eines aus dünnen Rhomben bestehenden Pulvers ab, das sich beim langsamen Erhitzen auf dem Uhrglase, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigt, im Kapillarrohr unter Aufschäumen bei 190 bis 192° schmilzt; es ist entstanden nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.NH_2 + HCN - H_2O = C_4H_6N_2.$$

Verf. meint, daß vielleicht ein Polymeres $(C_4H_6N_2)_n$ vorliegt. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 752.) γ

Über einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid.

Von L. Claisen.

Verf. hat das Natriumamid für folgende Reaktionen zu benutzen versucht und so die einschlägige Literatur vervollständigt: 1. Für die Kondensation der Ketone mit Säureestern zu 1,3-Diketonen und 2. für die Alkylierung der Ketone. In beiden Fällen hat es sich gut bewährt. Im Anschluß an die Alkylierungsversuche hat Verf. auf einige Ketone auch Chloressigester einwirken lassen. Die Umsetzung verlief anders, als vermutet wurde: statt des Methyls tritt das Carbonyl des Ketons in Reaktion, und es entstehen β-dialkylierte Glycidsäureester $\frac{R}{R}>C<\underset{O}{}>CH.COO.C_2H_5$. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 693.) δ

Über arylsulfonierte Amide, Nitrile und Thioamide der Essigsäure.

Von J. Tröger und W. Hille.

Die in der vorliegenden Arbeit von den Verf. beschriebene arylsulfonierten Acetamide wurden durch Umsetzung von Monochloracetamid mit arylsulfinsauren Alkalisalzen bereitet. Die Versuche, an diesen arylsulfonierten Acetamiden die bekannte Hofmannsche Aminsynthese auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, gelangen den Verf. nicht. Es wurde nur die erste Phase des Prozesses, die Bildung der Bromamide, erreicht, die beim Behandeln mit Kalilauge bromierte Sulfone ergaben. Durch Umsetzung von Monochloracetonitril mit sulfinsauren Salzen wurden die arylsulfonierten Acetonitrile bereitet. Bei der großen Beständigkeit der Nitrile gegen Alkali lag der Gedanke nahe, durch Reduktion solcher arylsulfonierter Acetonitrile arylsulfonierte Aminbasen zu bilden. Man hätte dann zu einem arylsulfonierten Äthylamin gelangen müssen, was jedoch nicht möglich war. Auch der Versuch, durch Reduktion der arylsulfonierten Thioacetamide zu arylsulfonierten Aminen zu kommen, ergab ein negatives Resultat. Die hierzu verwendeten Thioamide wurden aus den Nitrilen durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff in alkoholischer ammoniakalischer Lösung gewonnen: $RSO_2.CH_2.CN + H_2S = RSO_2.CH_2.CS.NH_2$. Die von den Verf. bei ihren Versuchen erhaltenen Nitrile und Thioamide zeigen recht interessantes Verhalten; letztere besonders wegen ihrer großen Aufnahmefähigkeit für H_2S, NH_2OH usw. Sie gehen auch Alkaliverbindungen ein, deren Alkali gegen Alkoholradikale austauschbar ist. Besonders erwähnenswert ist das analoge Verhalten dieser arylsulfonierten Nitrile mit dem des Cyanessigesters: $CH_2<\frac{CN}{CO_2C_2H_5}$ $CH_2<\frac{CN}{SOC_6H_5}$. Es ist dies ein Beispiel für die Analogie der Carbonsäure- und Sulfonsäureverbindungen, die sich auch auf deren Derivate erstreckt. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **71**, 201.) ϑ

Über die Anlagerung von Hydroxylamin an arylsulfonierte Acetonitrile.

Von J. Tröger und F. Volkmer.

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit haben die Verf. geprüft, welchen Einfluß die in das Acetonitril eingetretene Arylsulfongruppe auf die Amidoximgruppe ausübt. Sie haben eine Reihe solcher Amidoxime

[4]) Vergl. Chem.-Ztg. *1905.* **29**, 124. [5]) Vergl. Chem.-Ztg. *1905.* **29**, 264.

[6]) Monatsh. Chem. *1904.* **25**, 1074. [7]) D. chem. Ges. Ber. *1893.* **26**, 2198.

hergestellt, die durchweg glatt entstehen und gut kristallisierende Körper sind. Gelegentlich der Darstellung dieser Amidoxime sind auch einige neue Nitrile, die in der obigen Arbeit noch nicht beschrieben wurden, in diese Abhandlung mit aufgenommen worden. Weitere Veröffentlichungen in dieser Richtung werden in Aussicht gestellt. (Journ. prakt. Chem. *1905*. **71**, 236.) ϑ

Neue Reaktionen und Derivate der Glykuronsäure.

Von C. Neuberg und W. Neimann.

Bei der weiten Verbreitung der Glykuronsäure ist es denkbar, daß auch diese chemisch wie physiologisch den Kohlenhydraten nahestehende Substanz ähnlichen Umwandlungen unterworfen ist wie der Zucker. Verf. untersuchte deshalb die Einwirkung von Alkalien auf Glykuronsäure, kam aber zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Dagegen glückte es, bei der Einwirkung von Kalk zu definierten Produkten zu gelangen. Unter dem Einflusse von Calciumhydroxyd erleidet nämlich die Glykuronsäure eine Umwandlung, welche der bekannten Saccharinbildung des Traubenzuckers analog ist. Als Hauptprodukt entsteht eine Dicarbonsäure, welche mit der von Kiliani durch Oxydation des Saccharins mit Salpetersäure erhaltenen Saccharonsäure identisch ist. Genau wie bei der Saccharinumlagerung der Glykose wird auch hier eine Reihe anderer Säuren als Nebenprodukte erhalten, unter denen *l*-Glycerinsäure nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde auch die Einwirkung von Blausäure auf Glykuronsäure untersucht; diese Anlagerung erreicht man am leichtesten durch Einwirkung eines geringen Überschusses von Cyankalium. Das entstehende Nitril haben die Verf. nicht zu isolieren versucht, haben vielmehr durch Verseifung des Rohproduktes direkt eine Pentaoxypimelinsäure erhalten. Der Theorie nach ist die Entstehung zweier Säuren zu erwarten, indem das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom asymmetrisch wird. In reinem Zustande haben die Verf. jedoch nur eine dieser Säuren erhalten können, und zwar die α-Säure. Diese ist identisch mit der Dicarbonsäure, welche zuerst Kiliani durch Oxydation der α-Glykosecarbonsäure und dann E. Fischer durch die der α-Glykoheptose selbst mit Salpetersäure erhielt. Ferner untersuchten die Verf., ob auch die Glykuronsäure wie die Zuckerarten mit Harnstoff in Verbindung treten könne; in der Tat gelang es, Glykuronsäure und Harnstoff zu einer Verbindung zu vereinigen, deren Isolierung und Reindarstellung jedoch bedeutende Schwierigkeiten macht. Die freie Amidoglykuronsäure neigt zum Zerfall in die Komponenten, der langsam von selbst und leicht durch Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure eintritt. Der exakte Nachweis der Glykuronsäure bietet bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten, weshalb die Verf. das Verhalten derselben zu Phenylhydrazin aufzuklären suchten. Durch einen kleinen Kunstgriff gelang die Reindarstellung des bisher unbekannten eigentlichen Glykuronsäureosazons, das bei 200—205° schmilzt. Es war jedoch unmöglich, diese Verbindung, die dem Glykosazon zum Verwechseln ähnlich ist, in reinem Zustande zu erhalten, da sie unzweifelhaft mit einer oder mehreren der zahlreichen möglichen Verbindungen der Glykuronsäure mit Phenylhydrazin gemischt ist. Von diesen letztgenannten Substanzen konnte eine bisher unbekannte dargestellt werden, und zwar ausgehend von dem Osazon. Zum Nachweise der Glykuronsäure ist aber weder diese Verbindung noch das Osazon geeignet, und es muß nach den gemachten Erfahrungen ihre Darstellung aus unreinen Lösungen als völlig unmöglich bezeichnet werden. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **40**, 97.) ω

Synthese „gepaarter Glykuronsäuren."

Von C. Neuberg und W. Neimann.

Die Glykuronsäure findet sich niemals als freie Säure oder deren Salz, sondern stets in gebundener Form als „gepaarte Glykuronsäure". Wie diese Paarung zustande kommt, und welcher Art die Bindung ist, weiß man bisher nicht sicher. Die Verf. konnten mit dem von ihnen aus kristallisiertem Glykuronsäurelacton und Acetylbromid erhaltenen Diacetylbromglykuronsäurelacton die künstliche Darstellung dreier gepaarter Glykuronsäuren ausführen, die der Phenolglykuronsäure, Isoeuxanthinsäure und Euxanthinsäure. Letztere fügt sich zusammen aus Glykuronsäure und Euxanthon, welches nach der Synthese von Graebe aus Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcylsäure 3,7-Oxyketodiphenylenoxyd ist. Bei der Einwirkung von Euxanthon, Kaliummethylat und Acetobromglykuronsäurelacton aufeinander entstanden bei Verarbeitung des Rohproduktes zwei Säuren, welche in gebundener Form Glykuronsäure enthielten und durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht getrennt werden konnten. Die eine erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit der natürlichen Euxanthinsäure, während die andere ein minderes Drehungsvermögen und andere Krystallform, sowie abweichendes chemisches Verhalten zeigte. Ungezwungen erklärt sich die Existenz zweier gepaarter Glykuronsäuren des Euxanthons durch den unsymmetrischen Bau der Euxanthonmolekel. Da dieses 3,7-Oxyketodiphenylenoxyd ist, müssen zwei verschiedene Säuren entstehen, je nachdem die Hydroxylgruppe in Stellung 3 oder 7 in Paarung mit der Glykuronsäure tritt. Während die beiden vom Euxanthon sich ableitenden synthetischen Säuren unempfindlich gegen Hefenmaltase sind, werden sie beide von Emulsin und Kefirlactase angegriffen, wenn auch die Spaltung nur langsam und unvollständig vor sich geht. Ein solches Verhalten zeigen nun niemals zwei einander entsprechende α- und β-Glykoside. Da Emulsin geradezu ein Reagens auf β-Glykoside ist, müssen beide Säuren, die synthetische Euxanthinsäure und ihr Isomeres, welches Isoeuxanthinsäure benannt sei, als β-Glykoside angesprochen werden. Das gleiche Verhalten gegenüber Enzymen, Unempfindlichkeit gegen Maltase und Spaltbarkeit durch Kefirlactase und Emulsin, zeigt auch die natürliche Euxanthinsäure. Die analoge Synthese der Phenolglykuronsäure aus Phenolkalium und Acetobromglykuronsäurelacton führt in Übereinstimmung mit der Theorie nur zu einer Verbindung, die vermutlich mit dem Naturprodukte identisch ist. Die beschriebene Synthese der gepaarten Glykuronsäuren ist weiterer Anwendung fähig und wird zur Darstellung anderer physiologisch wichtiger Substanzen aus dieser Körperklasse dienen können. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **44**, 114.) ω

Über Kondensationsprodukte aus Glykoluril und Formaldehyd.

Von R. Behrend, E. Meyer und F. Rusche.

Die Verf. haben Glykoluril mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht und erhielten je nach den Versuchsbedingungen beim Erhitzen der Reagentien in salzsaurer Lösung zwei verschiedene Produkte:

I. $C_{16}H_{18}N_{12}O_6$ (aus 3 Mol. Glykoluril und 4 Mol. Aldehyd entstanden.)

$$3\,C_4H_6N_4O_2 + 4\,CH_2O = C_{16}H_{18}N_{12}O_6 + 4\,H_2O \text{ und}$$

II. $$3\,C_4H_6N_4O_2 + 6\,CH_2O = C_{18}H_{18}N_{12}O_6 + 6\,H_2O$$

$$C_{16}H_{18}N_{12}O_6 + 2\,CH_2O = C_{18}H_{18}N_{12}O_6 + 2\,H_2O$$

Beide Körper sind weiße, amorphe, stärkeähnliche, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien kaum lösliche Körper, die große Mengen Wasser hygroskopisch aufnehmen, ohne die Eigenschaft hygroskopischer Pulver zu verlieren. In kalten, konzentrierten Säuren quellen sie zunächst gallertartig auf und gehen dann in Lösung; durch Wasser werden sie unverändert gefällt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geht das intermediäre Produkt I vollständig in leicht in Wasser lösliche Verbindungen über, während das Produkt II einen kristallisierten, sehr schwer löslichen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_7O_4 + 2\,H_2O$ liefert. Die Konstitution dieses Körpers konnte von den Verf. nicht ermittelt werden. Auch die Konstitution der ursprünglichen Kondensationsprodukte ließ sich nicht feststellen, jedoch konnte man aus den physikalischen Eigenschaften auf ein hohes Molekulargewicht schließen. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 1.) δ

Synthese von Polypeptiden.
IX. Chloride der Aminosäuren und ihrer Acylderivate.

Von Emil Fischer.

Im Anschluß an die früheren Mitteilungen[8]) über diese Untersuchungen bemühte sich Verf., das Hippurylchlorid, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.Cl$, darzustellen. Dies gelang ihm leicht, indem er fein gepulverte Hippursäure mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid schüttelte. Es ist ein schön kristallisierter Körper, dessen Verwandlung in Ester, Amid und ähnliche Derivate sich mit größter Leichtigkeit vollzieht. Infolgedessen untersuchte Verf. nochmals das Verhalten der freien Aminosäuren gegen Chlorphosphor und fand, daß beim Schütteln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid kristallinische Produkte entstehen, die als Hydrochlorate der Aminosäurechloride von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R.CH.COCl \\ | \\ NH_3Cl \end{array}$$

betrachtet werden können. Verf. beschreibt dann ein neues Verfahren, Dipeptide bequem darzustellen, das darin besteht, die Diacipiperazine durch Alkali aufzuspalten. Dies gibt auch einen neuen Gesichtspunkt für das Studium der Proteinstoffe. Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit bestätigt die angegebenen Tatsachen. Die Aminosäurechloride sind sehr reaktionsfähige Stoffe, sie treten mit einer ganzen Anzahl anderer Körper leicht in Wechselwirkung, und Verf. glaubt daher, daß man mit ihrer Hülfe das Radikal der Aminosäuren in sehr verschiedene Verbindungen einführen kann. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 605.) δ

Über die Diphenylhydrazone der *l*-Arabinose und der Xylose.

Von B. Tollens und A. D. Maurenbrecher.

Die von C. Neuberg[9]) bestrittenen Angaben, daß *l*-Arabinose-Diphenylhydrazon bei 204—205° schmilzt, halten die Verf. mit Entschiedenheit aufrecht. Den Schmelzpunkt des Xylose-Diphenylhydrazons haben die Verf. zu 100—108° für das Rohprodukt und zu 107—108° für das reine Hydrazon nach der von Müther und Tollens[10]) beschriebenen Methode bestimmt (Neuberg gibt 103—104° an), sonst aber dieselben Eigenschaften für den Körper, wie Neuberg sie fand, angetroffen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 500.) δ

Über die Spaltung von Razemkörpern (II. Mitteilung).

Von C. Neuberg und M. Federer.

Zwecks Orientierung über die besten Chancen bei der Spaltung haben die Verf. nach Möglichkeit die Hydrazinverbindungen der aktiven Komponenten dargestellt und besonders aus der Löslichkeit der betreffenden Körper die Bedingungen für die Spaltung abgeleitet. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 868.) γ

[8]) D. chem. Ber. *1904*. **37**, 3070; Chem.-Ztg. Repert. *1904*. **28**, 220, 268.
[9]) D. chem. Ges. Ber. *1904*. **37**, 4618.
[10]) D. chem. Ges. Ber. *1904*. **37**, 314.

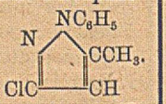
Das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure.

Von H. Steudel.

In seiner Mitteilung über die Pikrolonate der Hexonbasen hat Verf. angegeben, daß das Arginin sich mit 2 Mol. Säure verbinde. Das ist nicht der Fall, vielmehr tritt ganz normal nur 1 Mol. Pikrolonsäure zu 1 Mol. Arginin. Verf. hat noch einmal zur Kontrolle Argininpikrolonat dargestellt durch Zusammengießen äquimolekularer Mengen Arginincarbonat und alkoholischer Pikrolonsäurelösung. Nach Filtration des Niederschlages gab das Filtrat mit Pikrolonsäure keine Fällung mehr; der bei 110° getrocknete Niederschlag entsprach vollkommen dem früher vom Verf. erzeugten. Das Histidin verbindet sich ebenfalls nur mit 1 Mol. Pikrolonsäure. Da die Pikrolonsäure noch immer nur schwierig im Handel zu haben ist, so hat Verf. nochmals die Vorschrift zur Darstellung, entnommen der Doktordissertation von Paul Bertram (Jena 1892), angegeben. (Ztschr. physiol. Chem. *1905.* **44**, 157.) ω

Untersuchungen über 3-Pyrazolone. (I. Abhandlung.)

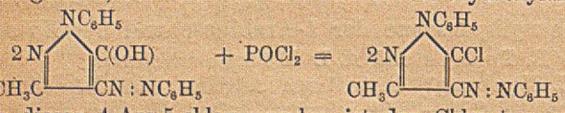
Von A. Michaelis.

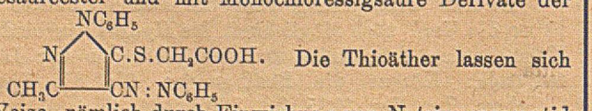
Auf Veranlassung des Verf. hat C. Mayer unter Benutzung der Beobachtungen von Stolz[11]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Acylphenylhydrazin und Acetessigester das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in reicher Ausbeute erhalten. Diese Herstellungsmethode ist vollkommen allgemein, und nach dieser ist von Behrens, Drews und Willert auf Anregung des Verf. eine Reihe von 3-Pyrazolonen hergestellt worden. Sie bilden (meistens aus heißem Alkohol) gut kristallisierende Körper von sowohl basischen, wie sauren Eigenschaften und sind daher in Säuren, wie in wässerigen Alkalien leicht löslich. Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure lassen sich gut charakterisierte, leicht zersetzliche Salze erhalten. Mit Phosphoroxychlorid erhitzt, liefern sie 3-Chlorpyrazole, z. B.  . Mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, geben sie gut kristallisierende Derivate, die man als Säureamide oder als Ester auffassen kann. Durch Kondensation mit Benzaldehyd entstehen farblose, schwer lösliche Körper, indem sich 2 Mol. des Pyrazolons mit 1 Mol. des Aldehyds vereinigen. Versetzt man die Lösung dieser Pyrazolone in Eisessig mit Natriumnitrit und fügt dann Wasser hinzu, so scheiden sich lebhaft grün gefärbte Nitrosoverbindungen aus. Beim Erhitzen der 3-Pyrazolone mit Jodmethyl entstehen die jodwasserstoffsauren Salze der 3-Antipyrine, von denen das Isoantipyrin schon bekannt ist; ebenso lassen sich die 3-Antipyrinchloride und mittels dieser 3-Thio-, Seleno-, Imino- und Anilopyrine darstellen. — Folgende auf diese Abhandlung sich beziehende Einzelarbeiten werden gebracht: 1. Über das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und dessen Derivate, von C. Mayer; 2. Über das 3-Thiopyrin und das 3-Selenopyrin, von W. Hahn; 3. Über die *p*- und *o*-1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolone, von J. Behrens. (Lieb. Ann. Chem. *1905.* **338**, 267, 273, 292, 310.) ϑ

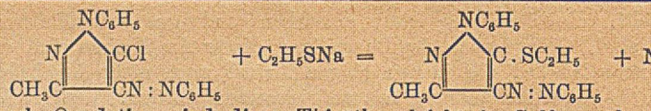
Über die Azoverbindungen der Phenylpyrazole, sowie deren Halogen- und Thioderivate.

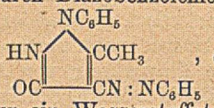
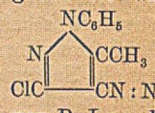
Von A. Michaelis.

In seiner Abhandlung gibt Verf. eine allgemeine Methode zur Darstellung von Azopyrazolen, die von den bereits lange gekannten Azoderivaten der Pyrazolone ausgeht. Die erste dieser Verbindungen, das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon ist schon früher dargestellt worden; entgegen der für diese Azoverbindungen von einigen Forschern aufgestellten Anschauung, sie als Hydrazone aufzufassen, ist in neuerer Zeit wiederholt die Azoformel bestätigt worden, so auch in der vorliegenden Abhandlung. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diese Azoverbindungen der Pyrazolone werden sie glatt in Chlorpyrazole übergeführt; sie verhalten sich hierbei wie Hydroxylazopyrazole,



In diesen 4-Azo-5-chlorpyrazolen ist das Chloratom nicht so fest gebunden wie in den einfachen 5-Chlorpyrazolen; durch alkalische Reagentien werden sie reduziert, durch saure Reduktionsmittel entstehen 5-Chlor-4-aminopyrazole. Durch Jodkalium entstehen die entsprechenden Jod-, durch Kaliumsulfhydrat die Thioverbindungen. Letztere, die Thiopyrazole, die auch als thiophenolartige Pyrazolderivate aufgefaßt werden können, bilden mit Quecksilberoxyd den Mercaptiden entsprechende Verbindungen. Diese geben durch Jodeinwirkung die Disulfide, in alkalischer Lösung mit Jodalkylen Thioäther, mit Benzoylchlorid Tribenzoesäureester und mit Monochloressigsäure Derivate der Thioglykolsäure,  . Die Thioäther lassen sich auch in anderer Weise, nämlich durch Einwirkung von Natriummercaptid auf die Azochlorpyrazole herstellen:



Durch Oxydation sind diese Thioäther leicht in Sulfone überführbar. Eine Kondensation der Azothiopyrazolone mit Ketonen und Aldehyden, mit oder ohne Anwendung von Salzsäure, gelang bis jetzt nicht. Ähnlich im Verhalten wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol zeigt sich das 1-Phenyl-3-hydroxyl-4-pyrazolon-4-azobenzol. Auch die 3-Pyrazolone lassen sich durch Diazobenzolchlorid leicht in Azoverbindungen überführen, wie z. B.  , deren Formel eindeutig ist, da hier in 4-Stellung nur ein Wasserstoffatom ersetzt werden kann, also Phenylhydrazonbildung nicht möglich ist. Die 4-Azo-3-pyrazole (braune kristallisierende Blättchen) bilden leicht charakteristische Natriumsalze und mit konz. Salzsäure noch kristallisierte Salze von roter Farbe, die leicht Salzsäure abgeben. Mit Phosphoroxychlorid geben sie wie die Hydroxylverbindungen glatt Chlorderivate, wie z. B.  , in denen das Chloratom in 3-Stellung sehr fest gebunden ist. Folgende diesbezügliche Einzelarbeiten werden mitgeteilt: 1. Über das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-azobenzol, dessen Homologe und Derivate; von R. Leonhardt und K. Wahle. — 2. Über die Azoverbindungen des 1-Phenyl-3-chlorpyrazols und deren Thioderivate; von H. Simon. — 3. Über die Azoverbindungen der 3-Pyrazolone und deren Derivate; von J. Behrens. (Lieb. Ann. Chem. *1905.* **338**, 183, 189, 217, 228.) ϑ

Über Cyanursäurederivate.

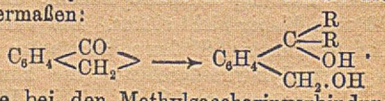
Von A. Hantzsch und H. Bauer.

Ob zwei verschiedene, strukturidentische Reihen von Cyanursäurederivaten existieren, haben die Verf. untersucht und folgendes Ergebnis gefunden. Die sog. Cyanilsäure ist identisch mit der Cyanursäure; auch wurde bei bisher noch unbekannten Tricyanderivaten, z. B. dem Cyanurtricarbonsäureester und dem Cyanursäure-Ureid und besonders bei den Cyanursäureestern, kein Hinweis auf das Vorhandensein von Stereoisomeren wahrgenommen. Das Cyamelid ferner ist von der Cyanursäure so verschieden, daß es kein Stereoisomeres derselben sein kann. Danach liegt also für die Existenz stereoisomerer Tricyanderivate kein Anzeichen vor, und der Cyanurring ist also in demselben Sinne wie der Benzolring als „plan" zu betrachten. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1005.) δ

Über die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf alkylierte Phthalimide und Saccharine.

Von A. Ludwig und F. Sachs.

In ihrer Arbeit kommen die Verf. zu folgenden Resultaten: Die Körper der Methylsaccharinreihe besitzen dieselben chemischen Eigenschaften wie die der Äthylsaccharinreihe. Auch hier wurde keine Verbindung erhalten, die sich vom Methylsaccharin durch Eintritt nur einer Alkylgruppe abgeleitet hätte. Die Methylderivate sind im allgemeinen etwas schwerer löslich als die entsprechenden Äthylenverbindungen. An den Kristallen entsprechender Körper beider Reihen wurde Isomorphismus gefunden. Die mit Methyl- und Äthylmagnesiumbromid erhaltenen Verbindungen sind am leichtesten und reinsten darstellbar. Mit Phenylmagnesiumbromid erhaltene Körper müssen noch sehr lange mit Wasserdampf behandelt werden. Mit Isoamylmagnesiumbromid hergestellte Körper haben den Nachteil, daß sie schwer schmelzen. Mit Isopropylmagnesiumbromid wurden nur wenig reine und schwer zu reinigende Körper gewonnen. Bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf unalkyliertes Saccharin verläuft die Reaktion wahrscheinlich folgendermaßen:



Die Schmelzpunkte bei den Methylsaccharinverbindungen sind um ungefähr 10—12° höher als bei den entsprechenden Äthylsaccharinverbindungen, mit Ausnahme des Methylderivates.

	Äthylsaccharin	Methylsaccharin
Methylmagnesiumbromid	109—110°	105—106°
Äthylmagnesiumbromid	99—100°	111—112°
Isopropylmagnesiumbromid	117—118°	132—133°
Isoamylmagnesiumbromid	66— 67°	81— 82°
Phenylmagnesiumbromid	184—185°	195—196°

(Bull. Societätii de Sciinte din Bucuresci *1905.* **13**, 361.) δ

Notiz über die Methylierung des Dibenzolsulfonbenzidins.

Von O. Hinsberg.

Die vermittels Jodmethyls[12]) und Methylsulfates[13]) hergestellten Dimethylprodukte sind identisch. Die Alkylierung solcher komplizierter Sulfonamide ist durch Halogenalkyl bei 100° unter Druck auszuführen, sonst entstehen leicht unvollständig alkylierte Produkte, die schwer zu reinigen sind. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 554.) δ

[11]) Journ. prakt. Chem. *1897.* **55**, 164.

[12]) Lieb. Ann. Chem. *1892.* **272**. 229.

[13]) D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 3773.

Über methyliertes Tannin.

Von J. Herzig und R. Tscherne.

Es werden 10 g Tannin in absolutem Alkohol aufgeschwemmt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan behandelt. Das überschüssige Diazomethan wurde abdestilliert, der sirupöse Rückstand in Benzol aufgenommen und das entstehende Produkt in heißem, absolutem Alkohol aufgelöst. Hierbei entsteht in der Kälte ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 124—126° (ziemlich unscharf), das vorläufig von den Verf. den Namen Methylotannin erhalten hat, und dessen Ausbeute 60—65 Proz. vom angewandten Tannin beträgt. Die durch die Elementaranalyse erhaltenen analytischen Werte sind am besten mit der Formel $C_{24}H_8O_7(OCH_3)_8$ oder $C_{25}H_{10}O_7(OCH_3)_8$ im Einklang zu bringen. Das Methylotannin ist optisch aktiv und zwar rechtsdrehend. Die Verf. machen diese vorläufigen Mitteilungen nur, um sich das Arbeitsgebiet vorzubehalten. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 989.) δ

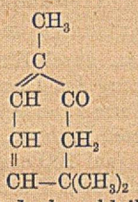
Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.

Von O. Wallach. (7. Mitteilung.)

Über die Konstitution des Eucarvons und dessen Reduktionsprodukte.

(Mitbearbeitet von Hugo Köhler.)

Infolge der gegen die Baeyersche Formel des Eucarvons vorgebrachten Bedenken, die dieser in seiner Abhandlung nochmals aufführt, untersuchte Verf. diesen Körper und kam zu folgender Strukturformel, die einen Siebenring enthält:



Keines der oben erwähnten Bedenken bleibt hierbei bestehen, und mit ihr sind alle bisher bezüglich des Verhaltens der Verbindung bekannten Tatsachen gut zu erklären. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 94.) δ

Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. Von Th. Zincke. 13. Mitteilung. Über Tetrachlor-*p*-dioxytolan. Von Th. Zincke und H. Wagner. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **338**, 236.)

Über Azoderivate des Oxalkrotonsäureesters. Ein Beitrag zur Analogie der offenen und geschlossenen Kohlenstoffketten. Von B. Prager. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **338**, 360.)

Über die Kondensation von Isodialursäure mit Thioharnstoff. Von R. Bartling. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 37.)

Über das Verhalten des Tetrabrom-*o*-benzochinons gegen Ketone und Aldehyde. Von C. Loring Jackson und F. W. Russe. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 419.)

Über das Verhalten der Halogene gegen Santonin. Von E. Wedekind und A. Koch. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 429.)

Über die Einwirkung von Allyljodid auf Tetrahydrochinolin. Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 436.)

Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon. Von R. Meyer und O. Spengler. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 440.)

Über Nitrodioxychinonsulfosäure. Von R. Nietzki und A. Humann. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 453.)

Zur Kenntnis des Oxaluramids. Von M. Schenck. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 459.)

Über das Verhalten des Phenylnitroäthylens gegen Alkali. Von J. Meisenheimer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 466.)

Cumarinderivate aus Phthalyl- und Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester]. Von C. Bülow. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 474.)

Zur Kenntnis des *p*-Dimethylaminobenzaldehydes. III. Von F. Sachs und L. Sachs. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 511.)

Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignardschen Reaktion. Von F. Sachs und L. Sachs. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 517.)

Über die intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen. II. Mitteilung. Von W. Wislicenus. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 546.)

Über die Einwirkung von Jodkalium auf Bromanil und Chloranil. Von H. A. Torrey und W. H. Hunter. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 555.)

Neue Synthese mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen. Von A. E. Tschitschibabin. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 561.)

Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Von A. Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 569.)

Isomere Coniniumjodide. II. Mitteilung. Von M. Scholtz. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 595.)

Über Isocystein und Isocystin. Von S. Gabriel. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 630.)

Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf zweifach ungesättigte Ketone. Von H. Bauer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 688.)

Über den Verlauf der Natracetessigestersynthese. Von L. Claisen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 709.)

Über die Einwirkung von Cuprochlorid auf Aryldiazoniumsalze. Von F. Ullmann und L. Frentzel. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 725.)

Über Benzophenonsulfone. Von F. Ullmann und A. Lehner. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 729.)

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Rupe und G. Frisell über Cinnamalcamphor und seine Reduktionsprodukte. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 760.)

Über neue Dichinolyle. Von St. v. Niementowski und M. Seifert. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 762.)

Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls. Von A. E. Tschitschibabin. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 771.)

Über Amidbildung zwischen optisch aktiven Säuren und Basen und die optisch aktiven α-Amidoäthylbenzole. Von W. Marckwald und R. Meth. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 801.)

Über die Umwandlung von Razemkörpern in die optisch aktiven Verbindungen. Von W. Marckwald und David M. Paul. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 810.)

Eine neue Reaktion der Semicarbazone. III. Über die Darstellung der Hydrazide aromatisch substituierter Carbaminsäuren aus Semicarbazid. Von W. Borsche. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 831.)

Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure. II. Von A. Bistrzycki und E. Reintke. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 839.)

Über Monobromtetrahydrochinolin. Von Fr. Kunckell und W. Theopold. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 848.)

Synthese des Chromans. Von J. v. Braun und A. Steindorff. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 850.)

Über *d*-Amylphenylhydrazin. Von C. Neuberg und M. Federer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 866.)

Über die Konstitution der Zyklohexenonmonocarbonsäureester. Von G. Merling, R. Welde und A. Skita. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 979.)

Zur Nomenklatur von Verbindungen mit veränderlicher Konstitution. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 998.)

Über das Verhalten von Bernsteinsäureäthylester zu Jodallyl in Gegenwart von Zink. Synthese des γ-Diallylbutyrolactons und seine Eigenschaften. Von A. Kasansky. (Journ. prakt. Chem. *1905*. **71**, 249.)

Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. Von B. Holmberg. (Journ. prakt. Chem. *1905*. **71**, 264.)

Über Aucubin, das Glykosid der Aucuba Japonica L. Von E. Bourquelot und H. Hérissey. (Ann. Chim. Phys. *1905*. 8. Sér. **4**, 289.)

Neue allgemeine Hydrierungs- und Spaltungsmethoden, beruhend auf der Anwendung fein verteilter Metalle. Von Paul Sabatier und J. B. Senderens. (Ann. Chim. Phys. *1905*. 8. Sér. **4**, 319.)

4. Analytische Chemie.

Eine Methode zur schnellen Chlorbestimmung im Harn.

Von W. M. Dehn.

Die vom Verf. vorgeschlagene Modifikation der Volhardschen volumetrischen Methode erlaubt eine Genauigkeit, die der bisher angewandten Methode gleichkommt, die jedoch größer ist als bei der Chlorbestimmung im Harn durch Zentrifugieren. Sie hat außerdem den Vorteil größerer Schnelligkeit und Leichtigkeit sogar vor der Purdyschen Zentrifugiermethode voraus. Mit Hilfe einer Pipette gibt man in ein Becherglas oder besser in eine Kasserolle von 50—100 ccm Inhalt 10 ccm Harn, gibt einen entsprechenden großen Glasstab hinein und fügt einen Löffel von Natriumsuperoxyd hinzu. Man rührt gut um und verdampft auf dem Wasserbade, entfernt dann das Gefäß vom Bade und fügt zuerst ungefähr 10 ccm Wasser, darauf so lange verdünnte Salpetersäure hinzu, bis ein kleines Stück Lackmuspapier, auf den Tisch gelegt, deutlich saure Reaktion zeigt. Nun spült man die Innenwand des Gefäßes rein, fügt ein wenig Eisennitrat als Indikator hinzu und titriert das Chlor nach der Volhardschen Methode mit Kaliumsulfocyanat und Silbernitrat. Die Titrationen werden am besten in der folgenden Weise ausgeführt: Man hält äquivalente Lösungen von Kaliumsulfocyanat und Silbernitrat vorrätig. Die letzteren enthalten 29,075 g Silbernitrat in 1 l, so daß jedes Kubikzentimeteräquivalent 0,01 g Natriumchlorid entspricht. Aus der Bürette werden einige Tropfen Kaliumsulfocyanat hinzugelassen, bis eine intensiv rote Farbe auftritt. Wenn die Farbe des Eisensulfocyanates wieder verschwindet, so war salpetrige Säure in der Salpetersäure oder dem Eisennitrat gewesen, oder das Eindampfen auf dem Wasserbade ist unvollständig gewesen und es ist Wasserstoffsuperoxyd zurückgeblieben. Diese Beimischung bewirkt einen Fehler in der Titrierung. Nach Hinzufügen des Sulfocyanates und gutem Umrühren gibt man zuerst schnell, später langsamer Silbernitratlösung hinzu, bis die rote Farbe gerade verschwunden ist. Die Differenz der Zahl von Kubikzentimetern der Silbernitrat- und Sulfocyanatlösung drückt die Zahl von Grammen Natriumchlorid auf 1 l Harn aus. Nach den Ausführungen des Verf. ist das Natriumsuperoxyd ein ideales Oxydationsmittel; es wirkt kräftig, und seine Basizität hält das

Chlor völlig in nicht flüchtiger Bindung, sogar bei der Veraschung. Außerdem kann man einen Überschuß von Peroxyd hinzufügen und nachher völlig wieder entfernen. Ferner bedarf es beim Natriumsuperoxyd nicht der Verbrennung, sondern nur des Eindampfens zur Trockne, um alle störenden organischen Verbindungen zu oxydieren, vor allem den Farbstoff, und alles Chlor aus der organischen Bindung frei zu machen. (Ztschr. physiol. Chem. *1905.* **44**, 11.) *ω*

Über eine neue Methode der Analyse von Perchloraten.

Von M. Dittrich und H. Bollenbach.

Während kürzlich H. Lemaître[14]) zur Bestimmung des Natriumperchlorates im Handelssalpeter empfahl, den Salpeter mit trocknem Natriumsulfit zu schmelzen, läßt sich das Verfahren nicht ohne weiteres für reines Perchlorat anwenden, da leicht Explosionen eintreten, die die ganze Masse aus dem Tiegel herausschleudern. Die Verf. schlagen daher für die Reduktion Kalium- oder Natriumnitrit vor, die dabei stattfindende Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $KClO_4 + 4\,KNO_2 = KCl + 4\,KNO_3$. Man gibt in einen größeren Platin- oder Nickeltiegel zunächst eine Schicht gepulverten, reinen, chlorfreien Natriumnitrites und dann die zu untersuchende abgewogene Substanz, wobei darauf zu achten ist, daß keine Substanz an die Tiegelwandungen kommt, zur Vermeidung kleiner Explosionen und daraus entstehender Verluste. Nun wird alles mit weiterem Nitrit überschichtet, und der Tiegel vorsichtig erwärmt. Ist alles geschmolzen, so erhält man die Masse bei möglichst niederer Temperatur $^1/_2$ Std. im Fluß und laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit warmem Wasser aus. Nach Zufügen von Silbernitrat, Ansäuern mit Salpetersäure, Verjagen der salpetrigen Säure, wird das ungelöst bleibende Chlorsilber in üblicher Weise bestimmt. In ähnlicher Weise bestimmten die Verf. auch das Perchlorat des Salpeters, doch muß man höhere Temperaturen und, um Verluste an Alkalichloriden beim Erhitzen zu vermeiden, Zusätze von Braunstein oder dergl. verwenden, die die Zersetzung des Perchlorates erleichtern sollen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 751.) *γ*

Bemerkung über die Bestimmung von Stickstoff als Nitrit im Wasser.

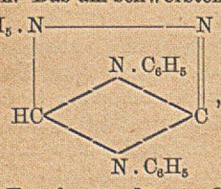
Von R. S. Weston.

In Amerika ist zur Bestimmung von Stickstoff als Nitrit im Wasser fast allgemein die Grieß-Warringtonsche Methode[15]) im Gebrauch; diese ist von Ilosvay[16]) verbessert worden. Bei der ersten wird Salzsäure, bei der letzten Essigsäure angewendet, um die nötige Azidität hervorzubringen. Ilosvay behauptet, daß Essigsäure eine schnellere Farbenentwickelung und einen gleichmäßigeren Färbungsgrad erzeugt. Im Jahre 1894 untersuchte J. W. Ellms die beiden Methoden und behauptete, daß die Ilosvaysche Methode eher eine langsamere Farbenentwickelung hat und für geringere Quantitäten von Nitriten keinen eigentlichen Vorteil vor der Original Grieß-Warringtonschen Methode bietet. Verf. hat nun diese beiden Gegensätze einer Prüfung unterzogen und fand folgendes: Ein Überschuß an Salzsäure hat im Gegensatz zu einem solchen von Essigsäure Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der hinzugefügten Menge Salzsäure. Diese Erscheinungen sind sowohl bei Calcium- und Natriumnitrit, als auch wahrscheinlich bei allen Alkalinitriten und alkalischen Erden die gleichen. Die von Ilosvay verbesserte Methode ist schneller auszuführen als die von Grieß-Warrington. In der Färbung treten bei beiden Modifikationen keine großen Unterschiede auf. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 281.) *δ*

Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure.

Von M. Busch.

Die Schwerlöslichkeit von Basen, deren Nitrate durch geringe Löslichkeit in Wasser auffallen, trat bei einzelnen Gliedern in solchem Maße hervor, daß man die Basen direkt als Reagens auf Nitrationen verwenden kann. Das am schwersten lösliche ist das Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol



für welches Verf. den Namen „Nitron" gewählt hat. Bei der Fällung mit Nitronnitrat für quantitative Zwecke hat man vor allem darauf zu achten, daß der Niederschlag in gut filtrier- und waschbarer Form gewonnen wird. Die Substanz (mit einem Gehalte von etwa 0,1 g HNO_3) wird in 80—100 ccm Wasser gelöst, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, nahe zum Sieden erwärmt und die Flüssigkeit mit 10—12 ccm Nitronacetatlösung (10-proz. in 5-proz. Essigsäure) versetzt. Man läßt dann etwa 2 Std. in Eiswasser stehen, saugt im Neubauer-Tiegel ab unter Nachspülen mit dem Filtrat und wäscht mit 10—12 ccm Eiswasser aus. Der Niederschlag wird bei 110° getrocknet. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$, d. h. das gefundene Gewicht an Nitronnitrat $G \times \frac{63}{375}$ ergibt die Salpetersäuremenge. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Nitrat neben Nitrit mittels Nitrons fand Verf. im Hydrazinsulfat ein Reagens. Da Wasser und Wärme der Bildung von Salpetersäure aus freier salpetriger Säure förderlich sind, muß sich die Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure in konzentrierter Lösung ohne erhebliche Temperatursteigerung und bei Überschuß an Hydrazin vollziehen. Verf. meint, daß die Differenzen, die etwas zu hohe Werte für Salpetersäure ergeben, nicht in Betracht kommen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 861.) *γ*

[14]) Monit. scient. 4. Sér. **18**, 1, 253.
[15]) Journ. Chem. Soc. *1881*, 231. [16]) Bull. Soc. Chim. *1889.* 3. Sér. 2, 347.

Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung nach der Kjeldahl-Methode.

Von Cl. Flamand und B. Prager.

Zur Ausführung der Analyse löst man in einem langhalsigen Kjeldahl-Kolben von 500 ccm Inhalt 0,15—0,2 g Substanz in 10 ccm Alkohol und erhitzt mit 0,5—1 g Zinkstaub und 2—5 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) bis zur Entfärbung; diese erfolgt meist im Verlaufe einiger Minuten. Darauf fügt man 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 g kristallisiertes Kupfersulfat hinzu und erhitzt bis zum Beginn der Entwicklung weißer Dämpfe. Dann gibt man etwa 5 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzu und erhitzt, bis die Flüssigkeit klar und hellgrün geworden ist. Hierzu genügt meist $^1/_4$-stünd. Kochen. Die Weiterverarbeitung erfolgt in bekannter Weise. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 559.) *δ*

Quantitative Bestimmung von Antimon als Trisulfid und Trennung dieses Metalles von Zinn.

Von G. Vortmann und A. Metzl.

Den Verf. ist es gelungen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße Antimonsalzlösung bei Gegenwart von viel Salzsäure das Trisulfid in kristallinischer Form zu erhalten; auf dieser Reaktion beruht die von ihnen ausgearbeitete Methode. In eine Antimonsalzlösung, welcher Salzsäure zugegeben (auf 100 ccm Lösung 24 ccm konzentrierte Salzsäure), und welche in siedendem Wasserbade erhitzt wird, leitet man Schwefelwasserstoff unter öfterem Umschütteln. Das zuerst gelb gefärbte, amorphe Trisulfid wandelt sich bald in die kristallinische schwarze Modifikation um; nachdem 30—35 Min. Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, wird die Flüssigkeit mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und von neuem Schwefelwasserstoff 2—3 Min. eingeleitet; dabei scheidet sich noch etwas Trisulfid aus. Der Niederschlag wird in einem Goochschen Tiegel gesammelt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Kohlensäurestrome bei 270—280° getrocknet. Die Verf. haben auch jene kleine Menge Schwefel, welche mitgerissen wird, durch Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Trisulfid bei 100° im Luftstrome getrocknet, was zu denselben Resultaten führte wie das Trocknen bei 270° im Kohlensäurestrome. Die Bestimmung von Antimon haben die Verf. mit recht gutem Erfolge auch dadurch vereinfacht, daß sie das Trisulfid durch Glühen mit einer abgewogenen Menge von einem Gemische von Eisenoxyd und Eisenoxydnitrat in Antimonpentoxyd überführen. — Die Trennung von Zinn und Antimon führen die Verf. auf die Weise durch, daß sie die Sulfide in Salzsäure lösen, diese Lösung mit Soda neutralisieren, mit gleichem Volumen Phosphorsäure (d = 1,30) mischen und nach Zusetzen von Salzsäure (auf 100 ccm Lösung 20 ccm konz. Salzsäure) Schwefelwasserstoff einleiten; dieser wird in die auf 100° erhitzte Lösung zuerst kräftig, später langsam eingeleitet. Auf diese Weise erhält man im Niederschlage Antimon als kristallinisches Trisulfid, Zinn bleibt in Lösung. Im Filtrate wird der größte Teil der Säure durch Soda neutralisiert, mit Wasser verdünnt und aus der heißen Lösung Zinn als Sulfid durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. (Listy Chemické *1905.* **29**, 65.) *jc*

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wolfram.

Von G. v. Knorre.

Beim Versetzen von Natriumparawolframat mit Benzidinchorhydrat im Überschusse entsteht ein weißer amorpher, flockiger Niederschlag von Benzidinwolframat, und Wolfram ist im Filtrat nicht mehr nachweisbar; die Fällung ist demnach quantitativ. Durch Arbeiten in der Siedehitze oder durch Erwärmen der Fällung bis zum Sieden läßt sich der Niederschlag flott filtrieren. Die Filtration ist jedoch erst nach dem Wiedererkalten vorzunehmen; etwaiges Trüben der Lösung läßt sich durch Verwendung einer verdünnten Lösung von Benzidinchlorhydrat als Waschwasser vermeiden. Am schnellsten zum Ziele führt die Fällung der Wolframsäure in der Kälte unter vorherigem Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfat, doch ist darauf zu achten, daß die Benzidinchlorhydratlösung zur Fällung sowohl der Wolfram-, wie auch der Schwefelsäure ausreicht. Die Überführung des Benzidinwolframates oder seines Gemisches mit Benzidinsulfat in Wolframtrioxyd erfolgt durch Veraschen des noch feuchten Niederschlages im Platintiegel. Verf. hat dann auch Versuche über Analyse von Wolframstahl, Ferrowolfram u. a. mit Benzidinchlorhydrat ausgeführt und gefunden, daß das Eisen nur als Ferrosalz zugegen sein darf, da Ferrisalze oxydierend auf Benzidinsalze wirken. Nur ist darauf zu achten, daß nicht erheblichere Mengen freier Säure vorliegen. Um die oxydierende Wirkung

von Ferrichlorid auf Benzidinlösung aufzuheben, genügt ein reichlicher Zusatz von Wein- oder Zitronensäure bezw. deren Salzen. Beim Lösen von Wolframstahl in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Luftabschluß bleibt alles Wolfram als Metall ungelöst zurück, ein Fall, der nach dem Verf. in der Literatur noch nicht angegeben ist. Obwohl die Bestimmung des Wolframs mit der Benzidinmethode sehr schöne Resultate ergab, erachtet Verf. die Untersuchungen noch nicht als abgeschlossen, weil das Verfahren bisher nur an einer einzigen Probe geprüft ist. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 783.) γ

Über die Analysen von Eisenerzen und Schlacken.

Von R. Namias.

Seine bereits bekannt gegebene Methode zur Analyse von Eisenerzen und Schlacken unterwirft Verf. einer Abänderung zwecks schnellerer und leichterer Ausführung. Nach dem Schmelzen des Erzes und der Schlacke mit Kaliumnatriumcarbonat wird auf bekannte Weise das Silicium abgeschieden. Die Lösung wird in zwei Teile geteilt, und in dem einen wird das Eisen, Aluminium, Mangan mit Ammoniak und Schwefelammonium ausgefällt, dann der Kalk und das Magnesium auf bekannte Art bestimmt. Zum andern Teil gibt man Zinkoxyd im Überschuß und kocht, wodurch das Eisen- und Aluminiumoxyd vollständig ausfällt, während das Magnesium in Lösung bleibt. Der Eisen- und Aluminiumniederschlag und der Zinkoxydüberschuß werden in viel Salzsäure gelöst und von neuem mit Ammoniak, Eisen und Aluminium niedergeschlagen. Bei Anwesenheit von genügenden Mengen Ammoniumchlorid und Ammoniak bleibt das Zink in Lösung. (Eine Wiederholung dieser Fällung rät Verf. der Sicherheit wegen an.) Der Niederschlag wird geglüht, gewogen, in warmer Salzsäure gelöst (am besten nach dem Pulvern des Niederschlages) und das Eisen jodometrisch bestimmt, wie Verf. a. a. O.[17]) angegeben hat. Das Mangan wird nach der Fällung des Eisen- und Aluminiumoxydes im Filtrate mit Kaliumpermanganat bestimmt. (Monit. scient. *1905*. 4. Sér. **19**, 279.) ϑ

Über den Amylalkohol des Handels.

Von H. D. Richmond und J. A. Goodson.

Anläßlich der Verwendung von Amylalkohol zur Gerberschen Fettbestimmungsmethode fanden die Verf. zu hohe Resultate, die wahrscheinlich daher rühren, daß zur Versendung des Amylalkohols Petroleumfässer verwendet werden. Die Verf. haben durch ihre Untersuchungen festgestellt, daß der Amylalkohol über 1 Proz. Petroleum enthielt. Die Menge des Petroleums ist in einem Gemisch von so viel Amylalkohol, Schwefelsäure und Wasser löslich, wie zur Gerberschen Methode nötig ist, und läßt sich durch kleine Mengen Fett teilweise, durch große Mengen gänzlich extrahieren. 2 ccm eines Amylalkoholes, der mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure eine sichtbare, unlösliche Schicht gibt, sollte nicht zur Gerberschen Fettbestimmungsmethode verwendet werden. (Analyst. *1905*. **30**, 77.) ϑ

Nachweis von Palmöl als Färbungsmittel in Ölen und Fetten.

Von C. A. Crampton und F. D. Simons.

Für den Nachweis von Palmöl als Färbemittel in Ölen und Fetten geben die Verf. zwei Methoden an. Das Reagens für die erste war im Charakter dem Halphenschen Reagens[18]) ähnlich, das angewandt wird, um die Anwesenheit von Harzöl in Mineralölen nachzuweisen. Eine bläulich grüne Färbung zeigt Palmöl an. Für die zweite Methode wurde das Reagens des Liebermann-Storchschen[19]) Nachweises für Harzöl angewendet. Die Verf. geben noch folgende Vorsichtsmaßregeln für die Anwendung obiger Reaktionen an: 1. Die angewandten Reagentien müssen chemisch rein und farblos sein. Ein Stich ins Gelbe im Tetrachlorkohlenstoff, im Essigsäureanhydrid oder in der Carbolsäure hat einen merklichen Einfluß auf die Färbung. 2. Die zu untersuchende Probe muß frisch filtriert werden, und zwar bei einer 70° C. nicht überschreitenden Temperatur. Die Dauer des Erhitzens muß so kurz wie möglich sein. 3. Die Probe soll an einem kühlen, dunklen Platz bis zum Filtrieren und zum Gebrauch gehalten werden. Längere Einwirkung von Luft und Licht, oder die Anwesenheit von Wasser, Alkohol, Äther oder ähnlichen Reagentien begünstigen die Farbenreaktion. 4. Es muß bemerkt werden, daß die entwickelte blaugrüne Farbe immer nur vorübergehend ist. Ein nach Verlauf einiger Minuten auftretender Wechsel kann vernachlässigt werden. Gebleichtes Palmöl gibt nicht diese Farbenreaktionen. Sie sind daher abhängig einerseits von der färbenden Substanz des Palmöls selbst, andererseits von einigen Bestandteilen, welche das Öl beim Bleichprozeß verliert. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905*. **27**, 270.) δ

Über eine direkte Methode zur Glycerinbestimmung.

Von A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff.

Das Glycerin oder das glycerinhaltige Analysenmaterial wird mit pulverförmigem, durch Ausglühen entwässertem Natriumsulfat vermischt und im Soxhletschen Apparat mit trocknem Aceton extrahiert. Das ganze Glycerin wird an das Aceton abgegeben. Dieses läßt sich vom Glycerin leicht abdestillieren, und es bleibt nur noch das durch direkte Wägung zu bestimmende Glycerin übrig. Die Verf. benutzten einen Apparat, der vollständig aus Glas besteht, bei dem also Gummi- und Korkstopfen vermieden sind, da diese vom Aceton stark angegriffen werden. Mit ihrer Methode haben die Verf. gute Erfolge erzielt. (Ztschr. angew. Chem. *1905*. **17**, 294.) δ

Quantitative Bestimmung „gepaarter Glykuronsäuren".

Von C. Neuberg und W. Neimann.

Da die Glykuronsäure sich in Naturprodukten niemals frei, sondern stets in gebundener Form findet, so muß eine Loslösung aus der gepaarten Verbindung jeder weiteren Prozedur vorausgehen. Diese wird nun durch Erhitzen allein, mit Säuren bei 100° oder unter Druck vorgenommen. Hierbei kommt es stets in mehr oder minder erheblichem Maße zu einer Spaltung in Kohlensäure und Furfurol. Man vermeidet diese Faktoren am besten, indem man die Glykuronsäure, in dem Maße, wie sie aus der gepaarten Verbindung abgespalten wird, in eine unempfindliche Substanz überführt. Eine allgemein gültige Lösung dieser Frage ist zwar nicht erreicht worden, doch läßt sie sich für eine Reihe von Verbindungen (Phenolglykuronsäure und ihre Homologen) auf folgendes Prinzip gründen: Hydrolysiert man gepaarte Glykuronsäuren durch Erhitzen mit 1—3-proz. Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Brom im geschlossenen Rohre bei etwa 100°, so erreicht man, daß die Glykuronsäure in dem Grade, wie sie aus der gebundenen Form in die freie übergeht, zu Zuckersäure oxydiert wird. Dies vollzieht sich einigermaßen quantitativ nur bei Phenolglykuronsäure, ist weniger vollständig bei Mentholglykuronsäure und versagt völlig bei Euxanthinsäure und Urochloralsäure. Die Abscheidung der Zuckersäure erfolgt am besten in Form ihrer basischen Baryumverbindung, welche dann in das Silbersalz verwandelt wird. Der Vorteil dieses Verfahrens ist der, daß Pentosen und pentosehaltige Produkte die Ausführung desselben nicht hemmen können. Da nun die im Harn normalerweise auftretenden Glykuronsäureverbindungen der Phenolreihe angehören, so ist für diese physiologisch wichtigste Klasse der gepaarten Glykuronsäuren eine quantitative Bestimmungsmethode von hinreichender Genauigkeit gegeben. Um die in den gepaarten Glykuronsäuren vorhandene Glykuronsäure in die für die quantitative Bestimmung geeignete *d*-Zuckersäure überzuführen, muß ihre Abspaltung und Oxydation gleichzeitig erfolgen. Bei der Harnanalyse erweist sich folgendes Verfahren als das geeignetste: 100 ccm normaler Harn, in welchem 0,8 g Phenolglykuronsäure gelöst sind, werden bei Wasserbadtemperatur mit gesättigtem Barytwasser bis zur Ausfällung versetzt, filtriert und durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit. Das Filtrat dampft man, unbekümmert um etwa spätere Ausscheidungen, auf dem Wasserbade auf etwa 5—8 ccm ein und füllt den noch warmen Rückstand, bevor Kristallisation erfolgt, durch einen Trichter mit langem Ansatz in ein zweites Schießrohr ein, wobei man zum Nachspülen gleich die erforderlichen 50 ccm Bromwasserstoffsäure von 3 Proz. benutzt. Nach völligem Erkalten füllt man durch den Trichter 2 ccm Brom ein und schmilzt das Rohr zu. Das Erhitzen und die weitere Behandlung erfolgt dann wie gewöhnlich. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **44**, 127.) ω

Über einige Reaktionen der Kohlenhydrate.

Von R. Adler und O. Adler.

Für den qualitativen Nachweis der Pentosen findet die Furfurolreaktion infolge ihrer Umständlichkeit nur selten Verwendung. Die Verf. haben daher versucht, diese Reaktion derart zu vereinfachen, daß sie an Stelle der üblichen umständlichen Destillation mit Salzsäure die Zersetzung der Pentose mit Essigsäure vornahmen. Durch die Anwendung der Essigsäure wird es nun ermöglicht, gewisse Reaktionen, welche in essigsaurer Lösung mit Furfurol Farbenreaktionen geben, direkt auf Pentose anzuwenden. Erhitzt man ein Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Anilin zum Kochen und setzt wenige Tropfen der Pentoselösung oder einige Körnchen des Zuckers hinzu, so tritt alsbald die prächtig rote Farbe des essigsauren Furfurolanilins auf. Statt des Anilins kann man sich auch der anderen Amine, welche sich mit Furfurol in der analogen Weise verbinden, bedienen. Durch die Anwendung der Essigsäure wird diese Reaktion auf Pentosen insofern einwandfrei, als sich gezeigt hat, daß die anderen Kohlenhydrate in so kurzer Zeit hierbei niemals auch nur die geringsten Mengen von Furfurol abspalten. Auch die Methylpentosen (Rhamnose) reagieren in ähnlicher Weise, nur werden sich hierbei die entsprechenden Methylfurfurolamine bilden. Auch gewisse Phenole, mit Zuckerarten unter Zusatz von Eisessig und etwas Salzsäure erhitzt, geben intensive Farbenreaktionen. Nach den Versuchen der Verf. ist bei Anwendung von Eisessig und 1—2 Tropfen Salzsäure die Resorcinreaktion ebenfalls für Fructose beweisend. In weiterer Folge wurden auch die Tollensschen Proben auf Pentosen mit Orcin und Phloroglucin in der angegebenen Weise ausgeführt und gaben gute Reaktionen, wenn dem Eisessig wenige Tropfen Salzsäure beigemengt waren. Die Anilinacetatreaktion bietet auch bei Gegenwart anderer Kohlenhydrate (Hexosen, Di- und Trisaccharide) insofern ein charakteristisches Erkennungszeichen für Pentosen, als jene bei dem oben angegebenen Verfahren Furfurol nicht abspalten. Eine Ausnahme

[17]) Monit. scient. *1904*.
[18]) Journ. Soc. Chem. Ind. *1902*. **21**, 1474.
[19]) Lewkowitsch, I, S. 384.

hiervon machen nur die Heptosen, welche die Anilinacetatreaktion hervorrufen. Die Hexosen und hexosenbildenden Di- und Trisaccharide zeigen dagegen ein vollständig anderes Verhalten. Erhitzt man eine geringe Menge Glykose mit einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Anilin, so tritt alsbald eine rotbraune Färbung auf, die bei weiterem Erhitzen in ein intensives Grün umschlägt. Hexosen und hexosenbildende Zucker gaben die gleiche Reaktion; bei diesem Vorgehen gaben Grünfärbung die Aldosen: Mannose, Glykose und Galaktose, die Ketosen: Fructose und Sorbinose. Die Disaccharide und die Trisaccharide, ferner die Polysaccharide geben die Reaktion erst nach vorheriger Spaltung. An Stelle des Anilins kann man auch die früher genannten Amine verwenden. — Der mit Anilin und Eisessig und den Hexosen erhaltene grüne Farbstoff ist in Wasser unlöslich und wird in Äther mit schöner grüner Farbe aufgenommen; auf die nähere Beschaffenheit des grünen Farbstoffs kommen die Verf. demnächst zurück. (Arch. Physiol. *1905.* **106**, 323.) ω

Studien über die Tollenssche Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen.

Von E. Pinoff.

Verf. vermag aus seinen zusammengefaßten Resultaten folgende Schlüsse zu ziehen. Führt man die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen nicht in wässeriger, sondern alkoholischer Lösung aus, so ist sie nach Zusatz von Äther beim Aufbewahren in zerstreutem Licht wochenlang haltbar. Bei dieser Reaktion entstehen je nach den angewandten Mengen der drei Komponenten Pentose, Phloroglucin, Salzsäure 1, 2 oder 3 Absorptionsstreifen nebeneinander. Den drei Streifen entsprechen höchstwahrscheinlich drei Verbindungen, von denen jede durch einen Absorptionsstreifen charakterisiert ist. Dies wird dadurch bewiesen, daß man drei Lösungen darstellen kann, von denen jede nur einen der drei Streifen zeigt. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die andere Streifen zeigenden Lösungen in solche über, die allein den Streifen im Gelb, d. h. den Pentosenstreifen besitzen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 766.) γ

Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Maltose bei Gegenwart von Dextrose.

Von J. L. Baker und W. D. Dick.

Nach der Grimbertschen Methode[20]) zur Entfernung der Hilfsstoffe der Osazonreaktion durch Benzol erhielten die Verf. ungenügende Resultate infolge der Löslichkeit des unreinen Maltosazons in diesem Lösungsmittel. Eine kleine Menge 5-proz. kalter, wässeriger Acetonlösung entfernt fast alle Verunreinigungen, ohne größere Mengen Maltosazon zu lösen. Bei alleiniger Anwendung der Osazonreaktion war es nur möglich, Mengen von 15 Proz. Maltose in Gemischen dieses Zuckers mit Dextrose mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Die von den Verf. unternommenen Versuche zur Bestimmung kleiner Mengen Maltose bei Gegenwart von Dextrose, indem sie erstere in Osazone überführten und das Maltosazon mit 20-proz. Aceton auswuschen, führten zu keinem positiven Resultat. Die Verf. geben dann an, wie sie kleine Maltosemengen in Gemischen von Maltose und Dextrose mit ziemlich großer Genauigkeit nachweisen durch Bestimmung des Reduktionsvermögens vor und nach der Inversion unter Normalbedingungen. Der Unterschied im Reduktionsvermögen rührt von der Maltose her, jedoch wurde zur Kontrolle die Lösung der Zuckermischung mit Sacch. Marxianus vergoren. Ein vergrößertes Drehungsvermögen und Abnahme des Reduktionsvermögens zeigt die Anwesenheit von Maltose an. Zum unzweifelhaften Nachweis endlich führt man die Lösung nach dem Vergären in Maltosazon über, und dieser Körper kann dann mikroskopisch oder durch Schmelzpunktbestimmung identifiziert werden. Sind dextrinhaltige Körper zugegen, so müssen diese vor dem Invertieren und Vergären abgeschieden werden, und zwar durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol oder Alkohol und Aceton-Gemischen. (Analyst. *1905.* **30**, 79.) ϑ

Chinin und Cinchonin.

Von C. Reichard.

Verf. bringt eine charakteristische Farbreaktion zur Unterscheidung von Chinin und Cinchonin. Man bringt in der Kälte das fragliche Alkaloid zusammen mit einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniummolybdat. Die dunkelblau gewordene Mischung erwärmt man gelinde mit einigen Kristallen von Ammoniumpersulfat und versetzt die gelb gewordene Mischung mit etwas Formaldehyd (40-proz.) und einem Tropfen einer starken Rhodankaliumlösung. Die cinchoninhaltige Mischung färbt sich intensiv rotbraun, die chininhaltige reagiert nicht oder zeigt erst nach längerer Zeit einen schwachen Ansatz zu rötlich. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 314.) s

Ein neues allgemeines Farbreagens von Phenolen, ihren Isomeren und höheren organischen Verbindungen.

Von E. Piñerua Alvarez.

Dieses neue vom Verf. beschriebene Reagens ist das Hydrat des Natriumsuperoxydes, $Na_2O_2 . 8H_2O$. Die Bestimmung der Polyphenole erfolgt folgendermaßen: In einer Porzellanschale von 30 ccm Inhalt werden 0,20 g von gelbem, gepulvertem, vollkommen trocknem Natriumdioxyd gebracht, sofort danach 0,04—0,05 g des zu untersuchenden Polyphenols und dann 5 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt. Man läßt diese Substanzen 4—6 Min. aufeinander einwirken und schwenkt das Gefäß vorsichtig um; schließlich werden 15 ccm kaltes Wasser zugesetzt. (Bei Zusatz des Wassers vor dem Alkohol würde bei gewöhnlicher Temperatur das Gemisch verbrennen.) Folgende Farbreaktionen erhielt Verf.:

		bei Wasserzusatz
Brenzkatechin	blaßrosa	rotbraun
Resorcin	hellgelb	tiefgrün
Hydrochinon	stark rotgelb	orange
Pyrogallol	rotbraun, dunkelrot	stark rot, nach 24 Std. orange
Oxyhydrochinon	rotviolett	Oberfläche gelb
Phloroglucin	blauviolett	violett, nach 24 Std. farblos
Orcin	scharf rosa	rosenrot
Homobrenzkatechin	blauviolett-rot	rotbraun
Thymohydrochinon	stark orange	weinrot, verblaßt langsam

(Chem. News *1905.* **91**, 125.) ϑ

Die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung von Alkaloiden. Von H. Thoms. (D. pharm. Ges. Ber. *1905.* **15**, 85.)

Phosphorsäurebestimmungen nach der Methode der Verbrennung mit Magnesiumnitrat und derjenigen der Digestion mit Säuren. Von B. L. Hartwell, A. W. Bosworth und J. W. Kellogg. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 240.)

Quantitative Bestimmung des Natriumalkoholates mit Menthon. Von C. Tubandt. (Lieb. Ann. Chem. *1905.* **339**, 41.)

Über eine Methode zur Anwesenheitsbestimmung gewisser Metalloxyde bei der qualitativen Analyse. Von Ch. R. C. Tichborne. (Chem. News *1905.* **91**, 110.)

Bemerkung über eine Farbreaktion der offizinellen Ferrilösungen. Von Th. Dunlop. (Pharm. Journ. *1905.* **74**, 323.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Weitere Untersuchungen über die Refraktion des Milchserums.

Von J. Wittmann.

Über die Verwendbarkeit der Refraktionszahl zur Beurteilung von Milch hat Verf. durch seine zahlreichen Untersuchungen festgestellt, daß zur Erkennung der Milch kranker Kühe sich genannte Bestimmungsart nicht eignet. Sowohl von gesunden, wie von tuberkulösen Kühen liefert die Milch häufig gleiche Serumfraktionszahlen. Solange sich die großen Differenzen bei Ertels Untersuchungen[21]) innerhalb eines Tagesgemelkes nicht erklären lassen, kann man Milch von der Serumrefraktion kleiner als 1,3430 nicht als verdächtig bezeichnen. Zum Nachweise einer Wässerung der Milch ist sie vorläufig nicht allein, d. h. ohne Berücksichtigung anderer analytischer und physikalischer Daten zu verwenden, weil die Refraktion durch Zusätze zur Milch gehoben werden kann, und das Tatsachenmaterial zu der Behauptung, die Serumrefraktion schwanke nur wenig, noch zu gering ist. Bei Nachprüfung der erhaltenen Zahlen fand Verf. keine größeren Differenzen. (Österr. Molk.-Ztg. *1905.* **12**, 75.) γ

Ammoniakbestimmung in der Milch.

Von W. N. Berg und H. C. Sherman.

Auf Grund ihrer Versuche kommen die Verf. zu der Überzeugung, daß die Untersuchung von Milchproben nach der etwas modifizierten Boussingault-Shafferschen Methode eine vollständig genaue Bestimmung des Ammoniaks in der Milch zuläßt. Sie bringen 5 ccm der zu prüfenden Milch mit 5 ccm neutralem Methylalkohol, 10 g Natriumchlorid und 0,5 g Natriumcarbonat zusammen, destillieren unter vermindertem Druck in $\frac{n}{20}$-Schwefelsäure und titrieren das verdünnte Destillat mit $\frac{n}{20}$-Natriumhydroxyd und Kongorot als Indikator. Sie erhalten hiernach, selbst wenn der Gehalt an Ammoniak weniger als 0,001 Proz. betrug, noch gute Resultate. Bei einer Alkalinität, entsprechend 0,5 Proz. Natriumcarbonat, in dem Gemisch von Milch und Alkohol scheint eine Abspaltung von Ammoniak aus der organischen Substanz bei abgestandener Milch vor sich zu gehen, jedoch nicht bei frischer. Wenn die siedende Mischung mit Natriumchlorid gesättigt wird zwecks Verkleinerung der Dissoziation des Natriumcarbonates, so wird diese Abspaltung ganz oder fast gänzlich verhindert. Die so erhaltenen Resultate stellen höchstwahrscheinlich den wahren Ammoniakgehalt der Milch dar, während der Betrag des „Spaltungsammoniaks", der ohne Zusatz von Salz sich ergibt, als ein Hinweis auf den Zustand des Proteins von Wert zu sein scheint. Die Methoden, nach denen die alkalisch gemachte Milch zwecks Austreibung des Ammoniaks unter atmosphärischem Druck gekocht wird, geben selbst bei großer Verdünnung des Alkalis hohe Resultate. Die angestellten Versuche, durch Abzug des bei einer weiteren Destillation erhaltenen Ammoniaks die Resultate zu verbessern, waren ohne Erfolg. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 124.) ϑ

[20]) Journ. Pharm. Chim. *1903.* **17**, 225 und Analyst *1903.* **28**, 151.

[21]) Österr. Molk.-Ztg. *1904.* **11**, No. 1.

Die Moste des Jahrganges 1904 aus den deutschen Weinbaugebieten.

Von K. Windisch.

In Preußen wurde im Jahre 1904 für 1 ha Rebenfläche durchschnittlich ein Mostertrag von 33 hl erzielt, wobei 1 hl im Mittel einen Wert von 60 M repräsentierte. In Württemberg betrug der Mostertrag für 1 ha 30,4 hl mit einem Werte von 40,9 M für 1 hl. Unter 421 Mosten des Rheingaues, des Rheintales unterhalb des Rheingaues, der Nahe und der Mosel hatten nach den Untersuchungen von Ph. Schmidt 21 ein Mostgewicht 60—70° Öchsle, 93 ein solches von 70—80°, 132 zeigten 80—90°, 101 Proben wiesen 90—100°, 48 Moste 100 bis 110°, 11 Moste 110—120° und 9 Proben 120 bis über 150° auf. Der Säuregehalt schwankte zwischen 0,5 und 1,5 Proz. und betrug in den meisten Fällen 0,7—1,1 Proz. Schnell beobachtete bei 204 Mosten des Mosel-, Saar- und Ruwergebietes 2 mal ein Mostgewicht von 50—59° Öchsle, bei 73 Proben ein solches von 60—69°; 122 Moste wiesen 70—79° und 11 Proben 80—89° auf. Bei diesen Mosten wurde ein Zuckergehalt von 11—17,9 Proz. gefunden, während der Säuregehalt zwischen 0,8 und 1,49 Proz. schwankte und bei den meisten Proben 1,0—1,29 Proz. betrug. Unter 46 Frankenmosten zeigten nach Omeis 3 ein Mostgewicht von 60—70° Öchsle, 11 ein solches von 70—80°, während bei 17 Proben 80—90°, bei 8 Mosten 90—100° und bei 7 ein Mostgewicht von 100—110° beobachtet wurde. Der Säuregehalt dieser Moste schwankte zwischen 0,7 und 1,4 Proz.; in den meisten Fällen betrug er 0,8—1,0 Proz. Die Untersuchung von 15 meist den besten Lagen Würzburgs entstammenden Mosten ergab nach Medicus ein Mostgewicht von 85—103,5° Öchsle, einen Extraktgehalt von 21,59—26,58 Proz.; der Zuckergehalt schwankte zwischen 18,59 und 23,32 Proz., die Säure zwischen 0,67 und 0,96 Proz. Gesamtweinsäure wurden 0,37—0,61 Proz., freie Weinsäure 0—0,09 Proz., Asche 0,275 bis 0,390 Proz. mit einer Alkalinität von 2,75—4 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge gefunden, während die Phosphorsäure 0,029—0,048 Proz. betrug. Halenke untersuchte 193 Pfälzer Moste und beobachtete bei 8 ein Mostgewicht von 50—60° Öchsle, bei 68 Proben ein solches von 60—70°; 65 Moste zeigten 70—80°, 28 Proben 80—90°, 12 weitere 90—100° und 12 Moste wiesen ein Mostgewicht von 100 bis über 120° auf. Der Säuregehalt schwankte zwischen 0,7 und 1,8 Proz. und betrug meist 0,8—1,30 Proz. Bei 86 Pfälzer Mosten wurde ein Aschengehalt von 0,21—0,5 Proz. mit einer Alkalinität von 2,4—4,8 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge und eine Gesamtweinsäure von 0,2—0,89 Proz. beobachtet. Unter 97 württembergischen Mosten zeigten nach Meißner 7 ein Mostgewicht von 60—70° Öchsle, 26 ein solches von 70—80°, 34 Moste wiesen 80—90°, 20 Proben 90—100° und 6 ein Mostgewicht von 100—120° auf. Säure wurden 0,5—1,5 Proz. und bei der Mehrzahl der Moste 0,8—1,19 Proz. beobachtet. Bei 55 Mosten des württembergischen Neckartales fand Benz 9 mal ein Mostgewicht von 60—70°, 28 mal ein solches von 70—80°, 17 Proben zeigten 80—90° und 1 Most über 90°. Der Säuregehalt schwankte zwischen 0,7 und 1,3 Proz., betrug jedoch in den meisten Fällen 0,8—1,1 Proz., während für den Zuckergehalt Werte von 14—22 Proz. gefunden wurden. Nach Behrend zeigten von 191 badischen Mosten, welche aus den Gebieten des Bodensees, des Markgräflerlandes, des Kaiserstuhles, des Breisgaues, der Ortenau, von Mittelbaden, aus dem Taubertale und der Bergstraße stammten, 33 Proben ein Mostgewicht von 60—70°, 86 ein solches von 70—80°; 51 Moste wiesen 80—90°, 18 Proben 90—100° und 2 mehr als 100° auf. Der Säuregehalt betrug 0,4—1,59 Proz., schwankte jedoch meist zwischen 0,6 und 1,2 Proz. Weller untersuchte 233 Moste der verschiedenen hessischen Weinbaugebiete und beobachtete bei 16 ein Mostgewicht von 60—70° Öchsle, bei 81 Proben 70—80°, 128 Moste zeigten 80—90° und 8 weitere zwischen 90 und 100°. Für die Säure wurden Werte von 0,6—1,4 Proz., bei der Mehrzahl der Moste 0,8—1,3 Proz. gefunden. Die von Mayrhofer vorgenommene Untersuchung von 604 rheinhessischen Mosten ergab 4 mal ein Mostgewicht von 50—60° Öchsle; 36 Proben zeigten 60—70°, je 165 Moste 70—80° und 80—90°, während bei 145 Proben 90—100°, bei 53 ein Mostgewicht 100—110°, bei je 17 Mosten ein solches von 110—120° und 120—130° und bei 1 Probe über 130° beobachtet wurden. Der Säuregehalt schwankte zwischen 0,4 und 1,6 Proz., betrug jedoch bei der Mehrzahl der Moste 0,5—1,1 Proz. Nach diesen Zahlen übertrifft in den preußischen Weinbaugebieten der 1904er Jahrgang seine 3 Vorgänger ganz beträchtlich. Wenn auch die Moselmoste niemals den hohen Zuckergehalt der Rheingauer Moste erreichen, so sind die ersteren doch zuckerreicher und säureärmer als in den letzten Jahren. Auch der 1904er Frankenwein wird ein kräftiger Wein mit angenehmer Säure werden. Die Qualität der 1904er Pfälzer Moste wird als ziemlich gut bezeichnet. Ebenso erwartet man von dem 1904er Württemberger Most einen milden und feurigen Wein. In Baden ist die Qualität der 1904er Moste trotz der ungünstigen Witterung im September eine sehr gute. In Hessen dürfte der 1904er ein guter Mittelwein werden, dagegen sind die rheinhessischen Moste im Jahre 1904 sehr gut geraten und bedürfen meist keiner Zuckerung. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905*. **9**, 321.) *st*

Beitrag zur Frage: Bier und Metalle.

Von J. Brand.

Anschließend an eine frühere Mitteilung[22]) über die Verwendung von verzinkten Spundbüchsen macht Verf. nähere Angaben über die Löslichkeit des Zinkes in Bier. 100 ccm Bier, welches 3 Tage mit einer solchen Spundbüchse in Berührung war, hatte daraus 0,017 g Zink aufgenommen. Das Bier nahm hierbei einen fauligen Geruch an, und es konnte die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff konstatiert werden. Ferner wurde die Frage beantwortet, ob die bisher herrschende Ansicht, daß die Anwesenheit von Kohlensäure hauptsächlich die hohe Angriffsfähigkeit des Bieres zu Eisen verursache, richtig sei. Die Versuche zeigten, daß die Kohlensäure das Lösungsvermögen des Bieres nicht in auffallendem Grade zu erhöhen vermag. 100 ccm eines kohlensäurehaltigen Bieres lösten 0,0129 g Eisen, während entkohlensäuertes 0,0108 g aufgenommen hatte, es müssen deshalb hauptsächlich die im Biere vorhandenen organischen Säuren und die sauren Salze die große Empfindlichkeit des Bieres gegen Eisen verursachen. Weiter prüfte Verf. das neue Eisenmaterial, genannt Neutraleisen, über dessen Säurebeständigkeit zum Anfertigen von Apparaten für die chemische Industrie vor kurzem Strzoda[23]) auf ihr Verhalten zu Bier eine Arbeit veröffentlicht hatte. Zu diesem Zwecke wurden 2 Proben dieses Eisenmaterials, von denen Probe I von der Fabrik als bedeutend säurebeständiger, dagegen aber spröder und bearbeitungsschwieriger als die mit II bezeichnet war, und als dritte Probe gewöhnliches Eisen 3 Tage mit Bier in Berührung gelassen und nach dieser Zeit das gelöste Eisen gewichtsanalytisch bestimmt. Die quantitative Eisenbestimmung ergab auf 1 l Bier gerechnet für I. 0,002, II. 0,028, III. 0,0996 g Eisen. Wird der Eisengehalt der Probe I gleich 1 gesetzt, so ist das Verhältnis 1:14:49,8. Probe II hatte mithin einen 14-fachen und Probe III einen fast 50-fach höheren Eisengehalt als Probe I. (Zeitschr. ges. Brauw. *1905*. **28**, 237.) *ϱ*

Künstliche Färbung von Speisesenf.

Von P. Süß.

Etwa 50 g Speisesenf werden mit 70-proz. Weingeist (ungefähr 75 ccm) in einem Kölbchen zu einem dünnen Brei angeschüttelt, 10 Min. beiseite gestellt und dann filtriert; mit einem Teil des Filtrates wird ein ungebeizter Wollfaden in einem Porzellanschälchen über kleiner Flamme angefärbt, ausgewaschen, getrocknet. Ein anderer Teil des Filtrates dient zum Ansetzen eines Kapillarstreifens, bleibt etwa 24 Std. in der Flüssigkeit, und wird dann getrocknet. Eine schmutzig hellgelbe Farbe des Wollfadens, die bald verblaßt, läßt eine künstliche Färbung ausgeschlossen erscheinen, wenn nicht Betupfen mit Salzsäure oder Ammoniaklösung eine bläulichrote (Methylorange) oder bräunlichrote (Curcuma) Farbreaktion gibt. Ein Teerfarbstoff, den Verf. aber noch nicht identifizieren konnte, färbt den Wollfaden zitronengelb. Der Kapillarstreifen läßt auffällig gelbe Ränder nur bei Gegenwart von Teerfarbstoff erkennen. Es werden hier auch sachgemäß die Reaktionen mit Salzsäure, Ammoniak, Borsäure ausgeführt. Der natürliche Senffarbstoff reagiert mit Salzsäure gar nicht oder nur schwach bräunlich; von Ammoniakflüssigkeit wird er intensiv gelb gefärbt. (Pharm. Zentralh. *1905*. **46**, 291.) *s*

Die Kakaobohnenasche und ihre natürliche Alkalinität.

Von A. Fröhner und H. Lührig.

Aus der Arbeit der Verf., welche 28 Proben geschälte Kakaobohnen verschiedenster Herkunft untersuchten, ist folgendes hervorzuheben: Auf wasserfreie Substanz berechnet, schwankt der Aschengehalt bei rohen Bohnen zwischen 2,46 und 4,48 Proz., bei gerösteten Bohnen zwischen 2,75 und 4,50 Proz. Die gesamte Aschenalkalinität beträgt bei rohen Kakaobohnen 26,0—44,7 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge, bei gerösteten Bohnen 26,1 bis 45,4 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge. Für die wasserlösliche Aschenalkalinität wurden bei rohen Bohnen Werte von 4,0—21,4 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge, bei gerösteten Bohnen solche von 5,1—20,0 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge beobachtet. Aus der wasserlöslichen Aschenalkalinität berechnet sich für rohe Kakaobohnen ein Kaliumcarbonatgehalt von 0,28—1,48 Proz., für geröstete Bohnen ein solcher von 0,35—1,45 Proz. Werden obige Analysenresultate auf wasserfreien Puderkakao, welcher etwa 30 Proz. Fett weniger als die Kakaobohnen enthält, umgerechnet, so ergibt sich ein Aschengehalt von 3,51—6,40 Proz für rohe Ware und ein solcher von 3,95 bis 6,43 Proz. für die geröstete Ware. Die gesamte Aschenalkalinität beträgt für das rohe Produkt 37,2—63,8 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge, für geröstete Ware 37,3—64,8 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge. Der rohen Ware entspricht eine wasserlösliche Aschenalkalinität von 5,7—30,6 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge, dem gerösteten Produkte eine solche von 7,3—30,0 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge. Hiernach wird für Puderkakao auch der Gehalt an Kaliumcarbonat ein entsprechend höherer und berechnet sich für das rohe Produkt auf 0,39 bis 2,11 Proz., für die geröstete Ware auf 0,50—2,07 Proz. Wenn nun auch nach den vorstehenden Untersuchungsergebnissen die meisten der Kakaoproben eine wasserlösliche Alkalinität aufweisen, welche die von Zipperer für den Kaliumcarbonatgehalt angeführte Grenzzahl von

[22]) Chem.-Ztg. Repert. *1904*. **28**, 308.
[23]) Chem.-Ztg. *1905*. **29**, 47.

1,2 nicht überschreiten, so dürfte dennoch bei Beurteilung eines Kakaos bezüglich eines stattgefundenen Zusatzes von Kaliumcarbonat große Vorsicht am Platze sein und ohne weiteres nur Proben mit einer wasserlöslichen Alkalinität, welche mehr als 3 Proz. Kaliumcarbonat entspricht, zu beanstanden sein, denn auf Grund vorstehender Untersuchungen muß man bei Kakao eine 2,11 Proz. Kaliumcarbonat entsprechende natürliche wasserlösliche Aschenalkalinität als möglich voraussetzen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905.* **9**, 257.) *st*

Zur Kenntnis der Kakaoschalen.

Von H. Lührig.

Die Untersuchung von 28 Proben Kakaoschalen verschiedenster Herkunft ergab nachstehendes Resultat: Der Wassergehalt schwankte zwischen 8,61 und 11,76 Proz., die Asche zwischen 3,96 und 25,48 Proz., der in Salzsäure unlösliche Teil der Asche beträgt 0,07—13,1 Proz., die Rohfaser 10,01—17,88 Proz., und die wasserlösliche Alkalinität der Asche 4,7—61,4 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge, entsprechend 0,32—4,24 Proz. Kaliumcarbonat. Die auffallend hohen Werte für den Aschen- und Sandgehalt zeigen nur die gerotteten Proben; werden diese ausgeschaltet, so ergeben sich als höchster Aschengehalt 9,45 Proz. und als höchster Sandgehalt 1,71 Proz., zum Teil weisen Kakaoschalen sogar einen niedrigeren Aschengehalt als die zugehörigen Bohnen auf. Sowohl der Rohfasergehalt, als auch die wasserlösliche Aschenalkalinität der Kakaoschalen ist nach vorstehenden Resultaten sehr großen Schwankungen unterworfen, und am auffallendsten erscheint die Tatsache, daß die Schalen mit den höchsten Aschenwerten, d. h. die gerotteten Proben, die niedrigste Alkalinität zeigen. Es liegt dies daran, daß sich die erdigen Verunreinigungen, welche den gerotteten Kakaoschalen anhaften, beim Glühen mit den Alkalicarbonaten umsetzen. Werden bei den Zahlen über die wasserlösliche Aschenalkalinität die gerotteten Muster außer Betracht gelassen, so ergibt sich als niedrigster Wert für die wasserlösliche Aschenalkalinität 20,4 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge, entsprechend 1,41 Proz. Kaliumcarbonat. Nach diesen Untersuchungen läßt sich die wasserlösliche Aschenalkalinität nicht zur Beurteilung eines Puderkakaos bezüglich eines event. Gehaltes an Kakaoschalen heranziehen, da diese Werte bei gerotteten Bohnen zu unsicher und zu großen Schwankungen unterworfen sind. Wertvoller erscheint dem Verf. die Bestimmung der wasserlöslichen Alkalinität bei Schokoladen, zu deren Herstellung angeblich keine mit Alkali behandelten Kakaomassen verwendet werden. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905.* **9**, 263.) *st*

Russische Trüffeln.

In der Nähe des Troizko-Sergjewschen Klosters bei Moskau werden nach N. Eimann Trüffeln gesammelt. Die Form der Trüffeln ist kartoffelähnlich, mit warzigen Auswüchsen, von außen braungrau, von innen grau. Sie wachsen in Tiefen von 2—4 Werschok. Das Präparieren der Trüffeln geschieht auf folgende Weise: $1\frac{1}{2}$ Pud der gereinigten Trüffeln werden mit 4 Flaschen Wasser, 2 Flaschen Madeira und $\frac{1}{2}$ Pfd. Salz in einen Kessel getan, dessen fest schließender Deckel mit Lehm verstrichen wird. Der Kessel wird 24 Std. in einen stark geheizten Ofen gestellt, dann herausgenommen und diese Operation noch einmal wiederholt. Hierbei gewinnen die Trüffeln an Geschmack, verlieren aber bedeutend an Gewicht. So behandelte Trüffeln werden als „französische" bezeichnet. Während des Dämpfens wird der Flüssigkeit eine unschädliche schwarze Farbe hinzugefügt, denn die natürliche braune Farbe muß verdeckt werden. An Geschmack stehen die russischen Trüffeln den französischen nicht nach und könnten bei rationeller Behandlung mit jenen konkurrieren. Geerntet werden jährlich 250 bis 300 Pud Trüffeln, die einen Preis von 4—10 Rbl. für 1 Pud haben. Die präparierten russischen Trüffeln werden mit 8—20 Rbl. bezahlt, während die französischen 120 Rbl. das Pud kosten. (Mitteilung des russischen Gartenbauvereins.) *a*

Über Fleischextrakte. Von L. Geret. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 316.)

Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser. Von C. Heyer. (Zentralbl. Pharm. Chem. *1905.* **1**, 21.)

Über das Vorkommen von Baumwollsamenöl im Speck von Schweinen, die mit Baumwollsamenmehl gefüttert sind. Von A. D. Emmett und H. S. Grindley. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 263.)

6. Agrikulturchemie.

Ein Vergleich der organischen Bestandteile in verschiedenen Bodenarten.

Von F. K. Cameron.

Auf Grund der gefundenen experimentellen Resultate glaubt Verf. einen Schluß im großen und ganzen von der Farbe des Bodens auf seinen Gehalt an organischen Stoffen nicht machen zu dürfen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 256.) *δ*

Über die schädigende Wirkung der Kalirohsalze auf die Kartoffel.

Von H. Süchting.

Die der nachfolgenden Mitteilung zugrunde liegenden Untersuchungen sind auf Veranlassung von Prof. Dr. Remy ausgeführt, um die Ursache der schädlichen Wirkung der rohen Kalisalze auf die Kartoffel aufzufinden. Faßt man die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammen, so ergibt sich: 1. Das Natrium hat in der Form des Carbonates bei einer Gabe von im Höchstfalle 3,4 g Na_2O auf 19 kg Boden auf die Kartoffel nicht schädlich gewirkt. 2. Diejenigen Kartoffelpflanzen, die zur Zeit der intensivsten Vegetation die größten Natronmengen im Organismus enthielten, haben den höchsten erreichten Ertrag gebracht. Die schädliche Wirkung, die das Chlornatrium auf die Kartoffel geäußert hat, ist demnach, soweit es sich nicht um allgemeine Salzwirkung handelt, auf das darin enthaltene Chlor zurückzuführen. 3. Auf die Düngung mit Natriumsalzen hat die Sorte Daber durch Mehraufnahme von Natron reagiert, die Sorte Leo nicht. 4. Unter dem Einfluß der Düngung mit Natriumsalzen ist eine Herabsetzung der Kaliaufnahme erfolgt. 5. Das Natron ist zur Zeit der intensiven Vegetation der Kartoffel gleichmäßig in der Pflanze verteilt, gegen Ende der Vegetation findet eine Anhäufung im Kraut statt. 6. Die bei den Kartoffelsorten wechselnde Höhe der Schädigung durch die Begleitbestandteile des Kalis, hier speziell durch Chlor, ist auf die bei den Sorten verschiedene Nährwirkung des in der Düngung zugleich gebotenen Kalis zurückzuführen. 7. Nennenswerte typische Verschiedenheiten im Krautreichtum sind bei den geprüften Sorten nicht vorhanden. 8. Der bei der Düngung mit Chlornatrium während der Vegetation auftretende Überschuß an Chlor im Kraut ist beim Abschluß der Vegetation zum Teil in die Knollen gewandert. 9. Die alte, stärker geschädigte Sorte Daber hat mehr Chlor in den Blättern zurückgehalten als die neuere, weniger geschädigte Sorte Leo. Beziehungen zwischen Chlorverteilung und Schädigung durch die Bestandteile sind demnach nicht erkennbar. 10. Die Kalientleerung des Krautes ist bei Leo weiter gegangen als bei Daber. 11. Ein Zurückhalten größerer Mengen an Kali im Kraut unter dem Einfluß der Chlornatriumdüngung ist weder bei Daber noch bei Leo vorhanden. 12. Die Sorte Daber hat ein größeres Aneignungsvermögen für Bodenkali als Leo. (Landw. Versuchsst. *1905.* **61**, 397.) *ω*

Zweijährige Vergleichsdüngungsversuche mit Peruguano und Ammoniaksuperphosphat 9 + 9.

Von A. Arnstadt.

Verf. hat entsprechende Düngungsversuche mit Gerste und Kartoffeln angestellt und zwar mit rohem Peruguano (7 Proz. Stickstoff, 18 Proz. Phosphorsäure, 2—3 Proz. Kali), aufgeschlossenem Peruguano (7 Proz. Stickstoff, $9\frac{1}{2}$ Proz. Phosphorsäure, 1—2 Proz. Kali) und Ammoniaksuperphosphat 9 + 9. Die beiden Versuchsjahre haben deutlich bei Gerste und Kartoffeln den Beweis erbracht, daß der Peruguano das Ammoniaksuperphosphat in seiner Wirkung erheblich übertrifft. Im Peruguano ist der Stickstoff in verschiedenen Formen, als Salpeter-, Ammoniak- und organischer Stickstoff vorhanden; Phosphorsäure ist wasserlöslich, citratlöslich und teils schwerer löslich. Hieraus erklärt sich, daß während der ganzen Vegetationszeit den Pflanzen die Nährstoffe gleichmäßig zur Verfügung stehen. Auch auf schweren Böden genügt die Löslichkeit des Peruguanos vollständig, denn selbst bei Gerste, welche bekanntlich ziemlich hohe Ansprüche an die Löslichkeit der Düngemittel macht, hatte selbst der rohe Peruguano sich als gut wirksam erwiesen und stand der Wirkung des Ammoniaksuperphosphates nicht nach. Bei Kartoffeln übertraf der rohe Peruguano das Ammoniaksuperphosphat ganz erheblich und stand selbst der Wirkung des aufgeschlossenen Peruguanos nicht nach. Die Ursache ist jedenfalls in der längeren Aufnahmezeit von Pflanzennährstoffen bei den Kartoffeln zu suchen. (D. landw. Presse *1905.* **32**, 18.) *ω*

Über die Zersetzung und Wirkung des Kalkstickstoffs.

Von Löhnis.

Der Kalkstickstoff, welcher von der Cyanid-Gesellschaft, Berlin, aus dem Stickstoffvorrate der atmosphärischen Luft hergestellt wird, wird im Boden, ehe er von den Pflanzen aufgenommen wird, erst in Ammoniak umgesetzt, und es war daher von Interesse festzustellen, in welcher Weise und unter welchen Bedingungen sich diese Umsetzung vollzieht. Es handelt sich hierbei um einen ganz ähnlichen Vorgang wie bei der Bildung von Ammoniak aus Harnstoff, was bei gewöhnlicher Temperatur nur infolge Eingreifens verschiedener Bakterien eintritt. Verf. untersuchte nun zunächst, in welcher Weise die Bakterien auch bei der Umsetzung des Kalkstickstoffs eine Rolle spielen. Er stellte zunächst durch Laboratoriumsversuche fest, daß in der Tat, wenn die äußeren Bedingungen günstig sind, der Kalkstickstoff durch Bakterien des Bodens verhältnismäßig rasch und vollständig in Ammoniak (und kohlensauren Kalk) übergeführt wird. Allerdings verläuft diese Zersetzung bei weitem nicht so intensiv wie bei der Harnstoffspaltung. Weiter ergab sich, daß entsprechend den durch den Laboratoriumsversuch erlangten Befunden in der Tat durch die auf dem Felde angebauten Pflanzen der Stickstoff des Knochenmehles in weit geringerem Grade ausgenutzt wird als derjenige des Kalkstickstoffs; der letztere kommt in seiner Wirkung dem schwefelsauren Ammonium sehr nahe. Es war nun ferner zu ermitteln, ob nur eine bezw. einige wenige Bakterienarten die Zerlegung des Kalkstickstoffs in Ammoniak und

kohlensauren Kalk ausführen können, oder ob diese Fähigkeit unter den Bakterien des Bodens weit verbreitet ist. Das letztere hat seine Bestätigung gefunden. Verf. konnte bisher 8 Bakterien auffinden, die inbezug auf ihre verwandtschaftliche Stellung zueinander zum Teil einander sehr fern stehen, denen aber sämtlich die Eigenschaft zukommt, aus dem Kalkstickstoff Ammoniak frei zu machen. Es wurden innerhalb 3 Wochen folgende Stickstoffmengen in Prozenten des dem wässerigen Bodenauszuge zugesetzten Kalkstickstoffs in Ammoniak übergeführt: 1. Bacterium Kirchnerii 38,8, 2. Bacterium lipsiense 33,5, 3. Bacillus megatherium 21,7, 4. Bacterium vulgare 20,2, 5. Bacterium putidum 8,0, 6. Bacterium fluorescens 5,5, 7. Bacillus subtilis 3,4, 8. Bacillus mycoides 2,5, 9. Bacillus Ellenbachensis 0,0. Es kann also auf Grund dieser Ermittelungen gesagt werden, daß jedenfalls einer größeren Zahl verschiedener Bodenbakterien die Fähigkeit zukommt, den Kalkstickstoff in Ammoniak überzuführen. Da einige der untersuchten Arten wohl in jedem Acker vorkommen, so darf erwartet werden, daß, wenn die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bodens eine geeignete ist, der Kalkstickstoff stets hinreichend rasch in Ammoniak übergeführt wird. (D. landw. Presse *1905*. **32**, 51.) *ω*

Stickstoffdüngungsversuche zu Gerste.

Von Remy.

Die Versuche wurden ganz überwiegend in Kartoffelwirtschaften und auf Böden durchgeführt, die sich den Grenzen der Braufähigkeit annähern. Für diese Verhältnisse haben nachfolgende Schlußfolgerungen Geltung: 1. Chilisalpeter und schwefelsaures Ammonium in Gaben von etwa 15 kg Stickstoff für 1 ha bedingen bei Braugersten durchgehends außerordentlich lohnende Ertragssteigerungen, ohne nennenswerte Qualitätsschädigungen auszuüben. 2. Der organische Stickstoff des Blutmehls bleibt demgegenüber bedeutend in der Ertragswirkung zurück, ohne Qualitätsvorteile im Vergleich zu den übrigen Stickstoffdüngern erkennen zu lassen. 3. Von einer über 15 kg Stickstoff für 1 ha hinausgehenden Salpeter- und Ammoniakdüngung ist entschieden abzuraten. 4. Der zur Saat gegebene Chilisalpeter wirkt in trocknen Jahren sicherer und besser als eine Ende April oder Anfangs Mai gegebene Salpeterkopfdüngung. Möglich ist es aber, daß sich in feuchten Jahrgängen das Wirkungsverhältnis zu Gunsten des letzteren verschiebt. (Wochenschr. Brauerei *1905*. **22**, 133.) *ϱ*

Bericht über die von der Gerstenkulturstation des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei" im Jahre 1904 veranstalteten Gerstenanbauversuche.[24])

Von C. von Eckenbrecher.

Der Proteingehalt der auf 19 Versuchsfeldern gebauten Gersten schwankte im Mittel zwischen 10,9 und 12,1 Proz. Im allgemeinen sind die Unterschiede im Eiweißgehalte der verschiedenen Gersten keine sehr erheblichen, und aus den gefundenen Zahlen geht hervor, daß die Sorte für den Eiweißgehalt von sehr geringer Bedeutung ist, daß dieses vielmehr von den Wachstumsbedingungen, vom Boden, Klima und Düngung abhängig ist. Aus den gewonnenen Eiweißzahlen geht ferner hervor, daß es für den Eiweißgehalt der zu erzeugenden Gerste ziemlich belanglos ist, ob man zur Saat eiweißarmes oder eiweißreiches Saatgut verwendet. Die Resultate der Anbauversuche lassen sich kurz zusammenfassen: 1. Von den angebauten Gerstensorten hat sich die Hannchengerste als die ertragreichste und beste Braugerste erwiesen. 2. An zweiter Stelle stehen die Original-Hannagerste und Heines verbesserte Hannagerste, welche im Durchschnitte sowohl in der Ertragfähigkeit, wie in der Qualität keine bemerkenswerten Unterschiede zeigten. 3. Die beiden Imperialgersten, Svanhalskorn und Primusgerste haben überall die geringsten Erträge geliefert, und während die Primusgerste durchschnittlich in ihrer Eigenschaft als Braugerste der Hannagerste nicht nachstand, blieb die Svanhalsgerste in dieser Beziehung unter allen angebauten Sorten die geringwertigste. (Wochenschr. Brauerei *1905*. **22**, 133.) *ϱ*

Wechselwirkung zwischen Rübenpflanze und Rübenboden.

Von Hollrung.

Hollrung bespricht die Rolle, die der Boden der Rübe gegenüber spielt, mechanisch als ihr Träger, chemisch als Stapelplatz ihrer Nahrung, physikalisch als Medium für Luft, Wärme, Feuchtigkeit (und vielleicht Elektrizität) und biologisch als Herberge der Bakterienflora. Auf die Einzelheiten des höchst interessanten Vortrages muß verwiesen werden. (D. Zuckerind. *1905*. **30**, 518.)

Sehr beachtenswert ist namentlich die Warnung vor übertriebener Kalidüngung, weil tatsächlich bei dieser oft rein schematisch verfahren wird; jedes Zuviel an Kali schädigt aber die Ausbringbarkeit des Zuckers. *λ*

Einfluß der Saatgutgröße bei Zuckerrüben.

Von Kudelka.

Verf. fand die Angaben von Nobbe, Hollrung, Laskovsky u. a. bestätigt, daß große Rübenknäuel größere Samen bergen und daher größere Ernteerträge geben, die sich zumeist auch noch durch höheren Zuckergehalt auszeichnen; normalem Samen gegenüber beträgt das Mehr bis 17,7 Proz. Gewicht und 0,28 Proz. Zucker. (Bl. Rübenbau *1905*. **12**, 68.) *λ*

[24]) Vergl. Chem.-Ztg. *1904*. 28, 1021.

Rübenbau in Nordamerika.

Von Vilmorin.

Auf Grund seiner Reisen und Besichtigungen hält Vilmorin Utah und Colorado für gute Rübengegenden, da man dort noch wenig düngt und reichlich bewässern kann, während im übrigen der Rübenbau keine günstigen Vorbedingungen findet und oft noch auf sehr tiefer Stufe steht. (Sucr. indigène *1905*. **65**, 358.) *λ*

Uber den Rübenschädiger Eurycreon sticticalis.

Von Wassilieff.

Verf. gibt eine Zusammenstellung der Beobachtungen, die über diesen Kleinschmetterling und die ihm verderblichen, verschiedenen Parasiten vorliegen. (Zentralbl. Zuckerind. *1905*. **13**, 658.) *λ*

Über das Vorkommen von Globulin in der Kastanie.

Von W. E. Barlow.

Bei seinen Untersuchungen fand Verf. einen Körper, über den er folgendes mitteilt: Er ist ein echtes Pflanzenglobulin und ähnelt in den meisten seiner Reaktionen dem Globulin der Lambertsnuß (Corylin) mehr, als es andere Glieder der Gruppe tun. Er unterscheidet sich vom Corylin in der Koagulationstemperatur und in seinen Fällungsgrenzen. Eine weitere Untersuchung will Verf. in seinem Laboratorium darüber anstellen, ob das Kastanienglobulin mit Corylin oder einigen anderen bis jetzt isolierten Pflanzeneiweißstoffen identisch ist oder nicht. Wenn es nicht der Fall ist — und dies ist wohl wahrscheinlicher — würde man wohl den Namen Kastanin wählen als Hinweis auf den Ursprung. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905*. **27**, 274.) *δ*

Über den Einfluß der Menge von Hülsen in den Preßkuchen auf den Ertrag an Öl.

Von T. Iwanow.

Die Arbeit stammt aus der Praxis der Produktion von Sonnenblumenöl. Es ergab sich, daß die Ausbeute an Öl in einem proportionalen Verhältnis zu der Menge der im Preßkuchen zurückbleibenden Menge von Hülsen steht. Der Grund hierzu ist in dem Umstande zu suchen, daß sich die Hülsen während der Verarbeitung der Samen zwischen den Walzen und beim Erwärmen des Preßgutes mit Öl vollsaugen, welches unter der Presse nicht mehr ganz frei wird. In einer Probe Preßkuchen enthielten die Hülsen 17 Proz. Öl. Aus Versuchen ergab sich, daß, je höher das Verhältnis der Hülsen zu den Kernen ist, desto mehr Öl im Preßkuchen bleibt, denn bei Samen mit einem hohen Verhältnis der Hülsen zu den Kernen lassen sich die Kerne in den Walzen weniger fein mahlen und geben auch ihrerseits das Öl weniger leicht ab. Die gebräuchlichen Enthülsungsmaschinen lassen noch immer 4,6 bis 6,5 Proz. Hülsen in den Kernen. Wenn auch manche Fabrikanten weniger gereinigte Kerne pressen, um dadurch mehr Preßkuchen zu erzielen, so liegt darin doch eine falsche Berechnung, denn die Bewertung der Preßkuchen nach dem Ölgehalte steht in keinem Verhältnisse zu dem Preise des Öles. (Westnik shirow. weschtsch. *1905*. **6**, 24.) *a*

Bemerkungen über die amerikanische Baumwollpflanze. Von W. O. Richtmann. (Pharm. Rev. *1905*. **23**, 42.)

Über das Verhältnis der Art der Sonnenblumensamen zu ihrem Ölgehalte. Von L. Steingel. (Westnik shirow. weschtsch. *1905*. **6**, 10.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Tellur in Wismutsubnitrat.

Von Bonz.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß das offizinelle Bismutum subnitricum des Handels nicht selten tellurhaltig ist. Seine Prüfung mittels konzentrierter chlorwasserstoffsaurer Zinnchlorürlösung weist nicht nur Arsen, sondern auch das Tellur mit Sicherheit nach. Das im Präparate in der Form von telluriger Säure enthaltene Element wird als solches durch Zinnchlorür in Form einer schwarzen Abscheidung gefällt, welche je nach ihrer Menge der Flüssigkeit eine grünlich schwärzliche bis schwarze Färbung verleiht. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1905*. **43**, 197.) *s*

Anämose-Milch.

Von Aufrecht.

Als Jodeisen-Buttermilchkonserve bringt die Firma W. Lakemeyer-Bonn eine homogene rahmartige Milch von angenehm sauersüßem Geschmacke, buttermilchähnlichem Geruche und deutlich saurer Reaktion in den Verkehr, die besonders empfohlen wird bei Blutarmut, Bleichsucht usw. anstatt solcher Eisenmittel, die Magen und Darm angreifen. Die Untersuchung ergab: Wasser 44,20, Stickstoffsubstanz 1,47, Fett 0,24, Zucker (als Rohrzucker) 47,13, Zucker (als Invertzucker) 1,33, freie Säure (auf Milchsäure berechnet) 1,47, Mineralstoffe 4,16 (darunter Eisen 0,04) Proz. Die Prüfung auf Jod ergab 0,118 Proz. (Pharm. Ztg. *1905*. **50**, 227.) *s*

Emulgen.

Von Aufrecht.

Das von Hamburg in den Verkehr gebrachte Emulgen zur raschen Emulgierung von Ölen, Harzen und dergl. ist eine gallertartige Masse von saurer Reaktion. Nach der Untersuchung des Verf. ist ihre Zusammensetzung annähernd folgende: Traganth 10, Arab. Gummi 5, Kleber 5, Glycerin 20, Alkohol 10, Wasser 50 T. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 283.) *s*

Isopral.

Von F. Zernick.

Unter diesem Namen bringen die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. ein neues Hypnotikum in den Handel. Isopral ist Trichlorisopropylalkohol, $C_3H_5Cl_3O$, farblose, durchsichtige, bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Kristallprismen, von stechendem, an Camphor erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Isopral ist in Alkohol, Äther und fetten Ölen leicht, schwerer in Wasser löslich; es schmilzt bei 49°. Als Identitätsreaktion gibt Verf. folgende an: Beim Erhitzen von 0,1 g Isopral mit einer Lösung von 0,02 g β-Naphthol in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und nimmt gleichzeitig eine stark grüne Fluoreszenz an. Die wässerige Lösung des Isopral muß neutral reagieren und darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 300.) *s*

Eutannin.

Von Aufrecht.

Unter diesem Namen bringt die Firma Vogtenberger & Foehr in Feuerbach ein neues Darmadstringens in Gestalt eines weißen, kristallinischen Pulvers in den Handel. Nach der Untersuchung scheint das neue(!) Mittel nichts weiter zu sein als ein Gemisch aus Gallussäure und Milchzucker. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 283.) *s*

Über Hydrastis canadensis.

Von Weigel.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß ein fühlbarer Mangel an Hydrastisrhizomen sich geltend zu machen beginnt, wie auch die starke Preissteigerung innerhalb der letzten 10 Jahre beweist. Es ist dringend zu wünschen, daß sich Farmer finden, welche die Kultivierung der äußerst wertvollen Droge unternehmen. (Pharm. Zentralh. *1905.* **46**, 313.) *s*

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Belladonnablätter.

Von W. K. Forsberger.

Den Umstand berücksichtigend, daß Pflanzenteile häufig bedeutende Mengen freies Ammoniak enthalten, eine Tatsache, welche für die Methode der Bestimmung von Alkaloiden häufig außer acht gelassen wurde, hat Verf. zusammen mit Hilger die Methode zur Bestimmung der Belladonnaalkaloide in den Blättern auf folgende Weise abgeändert: 20 g bei 100° getrocknetes Pulver der Belladonnablätter werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Sodalösung (1 : 5) übergossen und im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 90 g Äther und 30 g Chloroform in einer Flasche geschüttelt. Nach 2-stündigem Abstehen werden 20 ccm Wasser zugefügt, damit sich die Blätter zusammenballen, alsdann werden 60 g (= 10 g Blätter) der Chloroform-Ätherlösung durch ein trocknes Filter in ein Kölbchen gegossen, ein Viertel der Lösung wird verdunstet, der Rückstand in einen Scheidetrichter gebracht, wo er mit 20 ccm $\frac{n}{100}$-Salzsäure übergossen wird. Nach der vollständigen Klärung des Auszuges, wozu häufig ein geringer Zusatz von Äther zu machen ist, wird unter Zusatz von Jodeosin mit $\frac{n}{100}$-Ätzkali titriert. (Farmaz. Westnik *1905.* **9**, 25.) *a*

Über ein Alkaloid von Papaver dubium.

Von V. Pavesi.

Verf. berichtet in einer vorläufigen Mitteilung, daß er aus dieser Pflanze in der Umgegend von Pavia durch Extraktion der getrockneten, fein gepulverten, noch nicht völlig reifen Samenkapseln ein bis jetzt unbekanntes Alkaloid gewonnen habe. Er gibt ihm den Namen Aporein. Mit Salpetersäure (1,3 spez. Gew.) in Schwefelsäure getropft, reagiert es unter Violett-, dann Braun-, schließlich Gelbfärbung. Mit Fröhdes Reagens gibt das Chlorhydrat eine anfangs graublaue, dann grüne, braune, schließlich gelbe Färbung. Bei Versuchen an Fröschen wirkte das neue Alkaloid als Tetanusgift. (Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. *1905.* Ser. II, **38**, 117.) *γ*

Über ein kristallinisches Alkaloid von Calycanthus glaucus.

Von H. M. Gordin.

Im Anschluß an die Arbeiten von Eccles[25]) und Wiley[26]) hat Verf. aus den entölten Samen des Calycanthus glaucus durch Alkoholextraktion ein Alkaloid Calycanthin gewonnen, das in Mengen von ungefähr 2 Proz. darin enthalten ist. Es bildet kleine schneeweiße Kristalle (orthorhombische Doppelpyramiden) mit 0,5 Mol. Kristallwasser. Beim langsamen Auskristallisieren aus heißem Alkohol entstehen große, feste Kristalle der gleichen Form. Bei längerem Luftzutritt nimmt das Calycanthin eine gelbliche Färbung an, ohne Kristallwasser zu verlieren. Es schmilzt zwischen 216 und 218° und zeigt bei dieser Temperatur schwaches Aufschäumen. Bei 3—4-stündigem Erhitzen auf 120° verliert das Alkaloid alles Kristallwasser; bei 243—244° schmilzt das Anhydrid. Das Calycanthin wird aus seinen Salzlösungen durch Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak flockig gefällt und wird nach einiger Zeit kristallinisch. Es hat bitteren Geschmack, zeigt gegen Lackmus leicht alkalische Reaktion und ist eine einsäurige schwache Base. In Wasser ist es wenig löslich, langsam, aber völlig löslich in Äther oder Chloroform und schwer löslich in Benzol. Als bestes Lösungsmittel gibt Verf. das Aceton und Pyridin an. Das Alkaloid bildet mit den meisten Säuren schöne kristallinische Salze. Verf. hat das Sulfat, Nitrat, Jodid, Oxalat, Acetat (zerfällt an der Luft unter Abscheidung von Essigsäure) usw. dargestellt. Diese Salze, außer dem Acetat können quantitativ hergestellt werden durch Behandeln einer Aceton-Calycanthinlösung mit den Alkohol- oder Acetonmischungen der entsprechenden Säuren. Calycanthin bildet eine in langen orangeroten Massen kristallisierende Chlorplatinverbindung und braune mikroskopische Nadeln der Chlorgoldverbindung. Auf Grund seiner Untersuchungen weist Verf. dem Calycanthin die Formel $C_{11}H_{14}N_2$ zu. Am Schluß der Arbeit bringt Verf. eine Reihe von Farbreaktionen zum Nachweis des Calycanthins. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 144.) ☿

[25]) Proc. Amer. Pharm. Assoc. *1888.* 84, 382.
[26]) Amer. Chem. Journ. *1889*, 557.

Oleoresin aus Larix europaea.

Von F. Rabak.

Das Oleoresin des Larix europaea ist hellgelb, ziemlich dick und von angenehmem terpentinähnlichem Geruche. Sein spezifisches Gewicht ist 1,0004 bei 22°, sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +46°29'$ und seine Säurezahl 60. Bei der Dampfdestillation erhielt Verf. 13,5 Proz. eines flüchtigen Öles, das auch terpentinähnlichen Geruch zeigte. Sein spezifisches Gewicht ist bei 22° 0,867, sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +2°36'$. Die vom Verf. erhaltene Ölmenge war zu gering zur Fraktionierung, jedoch konnte er Pinen darin nachweisen. Das bei der Dampfdestillation zurückbleibende Harz wird den Gegenstand einer besonderen Arbeit des Verf. bilden. (Pharm. Rev. *1905.* **23**, 44.) ☿

Oleoresin der Abies amabilis.

Von F. Rabak.

Aus der Abies amabilis erhielt Verf. ein flüssiges Oleoresin von hellgelber Farbe und deutlich limonenartigem Geruch, das leicht trübe wurde. Das spezifische Gewicht ist 0,969 bei 22°. 10-proz. Lösungen in Äther und Alkohol sind optisch inaktiv. Die Säurezahl ist 44. Bei der Dampfdestillation wurden 40,3 Proz. eines flüchtigen Öles erhalten, das farblos ist und den gleichen Geruch hat wie das Oleoresin. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,852 bei 22°, sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -14°24'$. Bei der Fraktionierung zeigte sich, daß das spezifische Gewicht der niedrigsten Fraktion über dem des Pinens liegt, und das der folgenden Fraktionen abnimmt, während die Rotation langsam abnimmt. Siedepunkt, spezifische Gewicht, auch Drehungswinkel und Geruch zeigen deutlich die Gegenwart von Limonen an. In den niederen Fraktionen konnte Verf. das Pinen nachweisen, so daß die Annahme, das Öl bestehe hauptsächlich aus Pinen mit etwas Limonen, sehr wahrscheinlich ist. (Pharm. Rev. *1905.* **23**, 46.) ☿

Über die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea.

Von A. Tschirch und O. Müller.

Die eingehende Untersuchung durch die Verf. hatte das Ergebnis, daß sämtliche Bestandteile der Neu-Guinea-Guttapercha isoliert wurden. Es handelt sich um Fluavil, welches sich zerlegen ließ in α-Guinafluavil, ein gelbes, amorphes Pulver, unlöslich in 80-proz. Alkohol und β-Guinafluavil, hellgelbes, in 80-proz. Alkohol lösliches Pulver. Ersteres hat die Zusammensetzung $(C_{22}H_{36}O)_3$, letzteres $C_{15}H_{24}O$; ferner 3 verschiedene Albane, α-Guinalban $C_{42}H_{70}O$, seidenglänzende farblose Nadeln, die bei 171° schmelzen; β-Guinalban $C_{22}H_{32}O$, kleine glänzende, bei 136° schmelzende Schüppchen und γ-Guinalban $C_{22}H_{32}O$, kleine weiße Kugeln, die bei 111° schmelzen und unter dem Mikroskop als Sphärite mit gelblichem Ton erscheinen. — Guinagutta, der Kohlenwasserstoff der Guttapercha, von der Formel $C_{10}H_{16}$ stellt eine rein weiße Masse dar, in Alkohol völlig unlöslich, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Äther. Aus der Ätherlösung schied sich die Gutta beim Erkalten in weißen Flocken aus, die unter dem Mikroskope kleine gekrümmte Nadeln beobachten ließen. Durch alkoholisches Kali werden die Fluavile in Zimtsäure und die Alkohole α- bezw. β-Guinafluaviloresinol gespalten. Ebenso wurden die Albane auf diese Weise in Zimtsäure und die entsprechenden Alkohole (Guinalbaresinole) gespalten. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 114.) *s*

Über die Albane und das Fluavil der Sumatra-Guttapercha.

Von A. Tschirch und O. Müller.

Es zeigte sich auch bei dieser Untersuchung (vergl. vorstehende), daß sämtlich 3 Albane und auch eines der Fluavile bei der Hydrolyse Zimtsäure und charakteristische Resinole liefern. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 133.) *s*

Über die chemische Wertbestimmung des festen Kresolseifenpräparates „Metakalin". Von G. Wesenberg. (Pharm. Ztg. *1905*. **50**, 280.)

Zur Kenntnis der offizinellen Tinkturen. Von M. E. Weiß. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1905*. **43**, 241.)

Differenzialdiagnose zwischen Ingwer- und Zitwerwurzelstock. Von A. Tschirch. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1905*. **43**, 126.)

Bemerkenswerte Erscheinungen auf dem Gebiete der Drogen im Jahre 1904. Von G. Weigel. (Pharm. Zentralh. *1905*. **46**, 206.)

Über den Harzfluß. Von A. Tschirch. (Arch. Pharm. *1905*. **243**, 81.)

Über die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika. Von A. Tschirch und O. Müller. (Arch. Pharm. *1905*. **243**, 141.)

Die Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida. Von O. Haars. (Arch. Pharm. *1905*. **243**, 154.)

Petroläther, Vaselinöl, Vaselin. Von P. Adam. (Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 241.)

Über die Bestimmung der wirksamen Bestandteile der Faulbaumrinde. Von J. Warin. (Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 253.)

Über ein Gummi aus Feronia elephantum. Von P. Lemeland. (Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 289.)

Bemerkungen über den Sirupus jodotannicus. Von L. Martin. (Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 295.)

Über Catguts. Von A. Petit. (Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 297.)

Oleum camphoratum. Von S. C. Gadd. (Pharm. Journ. *1905*. **74**, 323.)

Über das Geraniumchlorophyll. Von A. B. Griffiths. (Chem. News *1905*. **91**, 76.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über Heliotropismus, indirekt hervorgerufen durch Radium.

Von Hans Molisch.

Vor kurzem wurden von Dixon und Wigham[27]) festgestellt, daß Radiumstrahlen auf kleine Entfernungen (bis 1 cm) eine zwar geringe Verlangsamung des Wachstumes und eine geringe Hemmung in der Entwickelung der Wurzelhaare verschiedener Pflanzen hervorriefen, aber weder heliotropische, noch sonstige Krümmungen, auch keine Anziehung oder Abstoßung von Volvox globator. Verf. bestätigt diese Beobachtungen, kommt jedoch zu dem Resultate, daß Radium indirekt sehr deutlich positiven Heliotropismus hervorzurufen vermag, und zwar durch seine Eigenschaft, durch seine Strahlen die Phosphoreszenz gewisser Körper zu erregen. Baryumplatincyanür und Zinkblende eignen sich ganz besonders für derartige Versuche. Verf. verwandte eine Mischung von Radium und Zinksulfid, da hier die Phosphoreszenz der Zinkblende längere Zeit anhält, nicht nur, wie die Baryumverbindung, so lange leuchtet, als sie dem Radium ausgesetzt ist. Da dieses Präparat im Gegensatze zum unvermischten Radiumbromid sehr deutliche Krümmungen der Versuchspflanzen (Vicia sativa, Ervum Lens, Helianthus annuus, Phycomyces nitens) hervorrief, so erscheint es wohl sicher, daß nicht die α-, β- oder γ-Strahlen des Radiums wirkten, sondern daß diese Wirkung von dem durch das Radium erregten Phosphoreszenzlicht der Zinkblende ausgeht. Es handelt sich also hier um eine indirekte Leistung des Radiums, nämlich um Heliotropismus, direkt hervorgerufen durch das Leuchten der Zinkblende und indirekt bedingt durch das Radium, denn dieses erregt die Phosphoreszenz der Blende. Erwähnt zu werden verdient noch, daß diese Versuche in der Laboratoriumsluft sehr gut gelingen, während sie im Gewächshause gewöhnlich vollständig versagen. Die Spuren von Leuchtgas und anderen Verunreinigungen flüchtiger Natur, die sich in der Luft des Laboratoriums vorfinden, genügen, um die Reizbarkeit des Plasmas so zu beeinflussen, daß die Stengel der Keimlinge keinen negativen Geotropismus mehr zeigen. Mit dem Ausschalten des negativen Geotropismus stellt sich gleichzeitig eine so hochgradige heliotropische Empfindlichkeit ein, daß es unter diesen Umständen gelingt, gewisse Pflanzen noch zu heliotropischen Bewegungen zu veranlassen, die unter normalen Verhältnissen dazu nicht mehr befähigt sind. Es würde also der interessante Fall vorliegen, daß eine Spur von Gift die Reizbarkeit gegenüber der Schwerkraft modifiziert oder geradezu aufhebt, ohne gleichzeitig die Reizbarkeit für das Licht in gleicher Weise zu beeinflussen. (D. botan. Ges. Ber. *1905*. **23**, 2.) *v*

Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge und Kondensationsprodukte des Formaldehydes.

Von Hans und Astrid Euler.

Die Kenntnis der Kondensationsprodukte, welche in der Pflanze aus dem Formaldehyd entstehen können, ist für das Verständnis des Assimilationsprozesses von besonderer Wichtigkeit. Die in Betracht kommenden Kondensationsprodukte sind in erster Linie diejenigen mit Eiweißstoffen, bezw. den einfachen Aminoverbindungen. Da bisher keine Verbindungen zwischen einfachen Aminosäuren und Formaldehyd definiert und beschrieben sind, so haben die Verf. eine solche aus *p*-Aminobenzoesäure und Formaldehyd dargestellt; es zeigte sich, daß auch hier das einfache Molekularverhältnis 1:1 zwischen Aminosäure und Formaldehyd auftritt. Ferner existiert eine große Reihe von Kondensationsprodukten mit Amiden, welche verschiedenen Typen angehören. Die Verf. haben sich besonders mit Glykokoll, Harnstoff und Asparagin beschäftigt. Um Anhaltspunkte über das Gleichgewicht in wässerigen Lösungen von Formaldehyd und verschiedenen Aminokörpern zu gewinnen, wurden Gefrierpunktsbestimmungen von gemischten Lösungen dieser Stoffe angestellt. Die übrigen Ergebnisse dieser Arbeit können in folgender Weise zusammengefaßt werden: In den untersuchten Verdünnungen (0,5—0,1) wird sich kein Kondensationsprodukt zwischen Formaldehyd und den angeführten Aminoverbindungen bilden. Die entsprechenden Methylverbindungen zerfallen auch bei diesen Verdünnungen wieder in ihre Komponenten. Analoge Resultate wurden mit Alanin und Tyrosin erhalten. Der bei der Kohlensäureassimilation der grünen Pflanzen etwa primär gebildete Formaldehyd wird durch Aminoverbindungen der untersuchten Art in den Pflanzen nicht gebunden. Da andererseits freier Formaldehyd in den Pflanzen höchstens in Spuren vorkommt, so ist — sofern Formaldehyd überhaupt das primäre Zwischenprodukt der Assimilation bildet — anzunehmen, daß es sofort von den Proteinsubstanzen der Pflanzen gebunden wird. Ob die Formaldehydeiweißkomplexe als Methylverbindungen mit der Gruppe $R.N = CH_2$ aufzufassen sind, muß erst durch weitere Versuche entschieden werden. (Arch. för Kemi, Mineralogi, Geologi *1904*. **1**, 347.) *h*

Zur Kenntnis der Katalasen.

Von Hans Euler.

Unter den oxydierenden Enzymen des Tier- und Pflanzenreiches weisen sowohl diejenigen, welche direkt alkoholische Guajaklösung bläuen, als auch diejenigen, welche dies nur in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd tun (Peroxydasen), hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Wirkungsweise je nach ihrer Herkunft bedeutende Verschiedenheiten auf. Der Schluß, daß es unter den oxydierenden Enzymen eine entsprechend große Anzahl verschiedener Individuen gibt, ist wohl der nächstliegende, obwohl nicht ausgeschlossen ist, daß bei diesen überhaupt nicht oder nur mangelhaft isolierten Enzymen die übrigen Komponenten ihrer Lösungen vielfach ihre ungleichen Wirkungen verursachen. Die Frage, ob die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Enzyme, die „Katalasen", verschiedener Herkunft identisch sind, ist für die Beurteilung der Funktion dieser weitverbreiteten Enzyme von Bedeutung. Verf. hat in der vorliegenden Arbeit versucht, diese Frage zu beantworten, und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Die Inkubationszeit hat so gut wie keinen Einfluß auf die Wirksamkeit des Enzyms. 2. Der Einfluß von Säuren und Basen auf die Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Wirkung des Enzyms hängt auch von der Konzentration des letzteren ab. Diese Konzentrationsfunktion ist noch näher zu untersuchen. Der Zusatz von Säuren und Basen bewirkt wahrscheinlich eine umkehrbare Neutralisation des als amphoteren Elektrolyten fungierenden Enzyms. 3. Die „Fettkatalase" ist erheblich weniger empfindlich gegen Säuren und Basen als die Blutkatalase. Dieser Umstand spricht gegen die Identität dieser beiden Katalasen. Noch größer sind die Unterschiede zwischen den tierischen und pflanzlichen Katalasen; vielleicht bildet die Hefekatalase ein geeignetes Material zur Reindarstellung einer Pflanzenkatalase. (Arch. för Kemi, Mineralogi, Geologi *1904*. **1**, 358.) *h*

Chemische Dynamik der zellfreien Gärung.

Von Hans Euler.

Die Frage, ob die Enzyme wesentlich denselben Gesetzen gehorchen wie die gelösten anorganischen Katalysatoren, ist verschieden beantwortet worden, so daß Verf. auf Veranlassung von Prof. Buchner die folgenden Untersuchungen ausführte. Beschleunigt die Zymase die alkoholische Gärung des Traubenzuckers wie ein Katalysator nach Ostwaldscher Definition in homogenem System, so sind in Lösungen, welche Zymase und Dextrose enthalten, folgende Beziehungen zu erwarten: 1. Bei gegebener Konzentration der Zymase: Proportionalität zwischen der in jedem Moment vergorenen Zuckermenge und der Konzentration des Zuckers. 2. In Analogie mit der Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure: Proportionalität zwischen der Konzentration der Zymase und der Reaktionskonstanten. Aus den mitgeteilten Zahlen ergeben sich folgende Resultate: 1. Einfluß der Zuckerkonzentration: Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Zuckerkonzentration abnimmt. 2. Einfluß der Zymasekonzentration: Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt schneller als die Konzentration des Preßsaftes, aber durchgehends langsamer als das Quadrat desselben. 3. Einfluß der Verdünnung bei konstanter Menge Preßsaft und Zucker: Es besteht eine angenäherte Proportionalität zwischen Konzentration und Geschwindigkeit. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **40**, 53.) *ω*

Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

Von E. Buchner und J. Meisenheimer.

Durch weitere Versuche bestätigten die Verf. ihre früher gemachten Angaben[28]), daß die Milchsäure beim Zerfalle des Zuckers eine hervor-

[27]) Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. *1904*. **10**, No. 19.

[28]) D. chem. Ges. Ber. *1904*. **37**, 417.

ragende Rolle spielt und als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung aufzufassen ist. Die Verf. vermuten, daß auf Zusatz von viel Zucker, sowie von etwas Milchsäure im Preßsaft das Verschwinden dieser in den weitaus meisten Fällen begünstigt wird; es ergeben ferner Preßsäfte mit geringer Gärkraft gewöhnlich Abnahme der vorhandenen Milchsäure, umgekehrt stark gärkräftige die Bildung von solcher. Es wurde weiter die auffällige Tatsache festgestellt, daß bei den Untersuchungen im Sommer regelmäßig die Milchsäure in den Preßsäften verschwand, während in den Wintermonaten eine Neubildung der Milchsäure stattfand. Die Enzyme, die die Spaltung des Zuckers bei der alkoholischen Gärung unter intermediärer Bildung von Milchsäure hervorrufen, belegen die Verf. mit Namen, und zwar bezeichnen sie den den Zucker in Milchsäure spaltenden Körper mit Zymase (genauer Hefezymase), während der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd spaltende Stoff Lactacidase heißen soll. Die Verf. vermuten, daß es sich auch bei der Essigsäurebildung durch zellfreie Gärung um die Wirkung eines besonderen Enzyms handelt, das Traubenzucker in 3 Molekeln Essigsäure spaltet und Glykacetase benannt werden soll. Es wurde ferner nachgewiesen, daß durch Kochen mit starker Natronlauge aus Zucker Äthylalkohol entsteht, wenn auch in sehr geringen Mengen. (D.chem.Ges.Ber.*1905*.**38**,620.) *δ*

Über Kohlenhydratverbrennung im tierischen Organismus.

Von Julius Stoklasa.

Wirkte das Rohenzym, welches aus gefrorenen Muskeln vom Rind gewonnen war, ein, so wurde nur eine verhältnismäßig ganz geringe Menge von Kohlensäure in 48 Std. ausgeschieden, während bei einer Einwirkung von Rohenzym aus denselben Muskeln, aus welchen jedoch der Preßsaft nach des Verf. Methode bei einer Temperatur von 2—6° hergestellt ist, schon während 12 Std. über 0,5—0,6 g Kohlensäure entwickelt wurden. Das Rohenzym, dargestellt aus gefrorenen Muskeln, hat auch in Glykoselösung niemals eine Gärung verursacht. Die Gärung wird durch die die Milchsäurebildung verursachende Laktolase oder durch die die Alkohol- bezw. Kohlensäurebildung bewerkstelligende Alkoholase, aber keineswegs durch Bakterien bewirkt, was Verf. auch experimentell bewiesen hat. Die primären, die Lebensenergie unterhaltenden Prozesse im Protoplasma werden also hervorgerufen durch die Enzyme der Laktolase, die die Milchsäuregärung, und durch die der Alkoholase, die die Alkohol- bezw. Kohlensäurebildung veranlaßt. Die sekundären Produkte, die sich durch weitere Degradation der Abbauprodukte kennzeichnen, gehen nur bei Gegenwart von Sauerstoff vor sich, und es sind die Enzyme Acetolase und Formilase, welche den Abbau fortsetzen. Über die letztgenannten arbeitet der Verf. augenblicklich noch. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 664.) *γ*

Die Wirkung einiger Nahrungsmittelpräservative auf die Wirkung von Verdauungsenzymen.

Von T. M. Price.

Die Versuche wurden wesentlich mit Milch angestellt, die nach Zusatz des Präservatives an Kälber verfüttert wurde. Es ergaben sich die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate für die Verdaulichkeit von Protein und Fett nach Zusatz der für die Konservierung auf 48 Std. erforderlichen Mengen des Präservatives (nur bei Formaldehyd wurde ein Überschuß gegeben) in Proz.:

	Gleich nach Zugabe verdaulich		24 Std. nach Zusatz verdaulich	
	Protein	Fett	Protein	Fett
Milch ohne Behandlung	94,79	96,82	93,52	97,37
mit Salicylsäure (1:1000)	88,02	93,96	90,04	92.81
„ Borsäure (1:1000)	93,84	97,16	91,00	97,56
„ Borax (1:675)	—	—	92,22	97,35
„ Formaldehyd (1:10 000)	95,01	97,75	94,83	98,36

Formaldehyd, der schon im Verhältnis von 1:20 000 eine Konservierung der Milch für 48 Std. ermöglicht, ist danach auch in der doppelten Konzentration ohne Einfluß auf die Verdaulichkeit bei Kälbern, die auch bei dauernder Fütterung mit so behandelter Milch gesund bleiben und ihr Gewicht vermehren. Bei Versuchen in vitro hatte selbst ein Formaldehydzusatz von 1:2500 keinen Einfluß auf die Tätigkeit von Labferment, Pepsin, Pankreatin und Steapsin gegenüber Milch oder auf die Inversionswirkung von Ptyalin und Amylopsin gegenüber Stärke. Galaktase wird in ihrer Wirkung durch einen Zusatz 1:20 000 nicht wesentlich beeinträchtigt. Ein solcher genügt aber, um Entwickelung der gewöhnlichen Milchbakterien zu verhindern, während deren Abtötung einen Zusatz von 1:1560 erfordert. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [II] **14**, 65.) *sp*

Der Artenbegriff und die Artenkonstanz auf biologisch-chemischer Grundlage.

Von Emil Abderhalden.

Bei einer Reihe von Bestandteilen bezw. Se- und Exkreten des Tierkörpers, welche auf den ersten Blick für weite Tiergruppen übereinstimmend erschienen, hat die eingehendere Forschung durchaus spezifische Artunterschiede erkennen lassen. Die Milch jeder Tierart zeigt spezifische Zusammensetzung in quantitativer Beziehung und Verschiedenheit gewisser Bestandteile, so des Caseins. Ebenso tritt im Blute Verschiedenheit der Hämoglobine und anderer die Präzipitinreaktion bedingender Substanzen hervor; diese findet sich auch bei anderen Körperflüssigkeiten. Des weiteren wird auf das Hervortreten der Artverwandtschaft neben der Artverschiedenheit bei der Präzipitinreaktion eingegangen. Hierdurch gewinnt auch das Problem der Vererbung neue Ausblicke, und es wird hervorgehoben, daß durch die Versuche von Engelmann und Gudaikow durch Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung zum ersten Male der Nachweis einer Vererbung erworbener Eigenschaften einwandfrei erbracht werden konnte. Die vergleichende biologisch-chemische Forschung dürfte danach berufen sein, auch in Fragen stammesgeschichtlicher Verwandtschaft die führende Rolle zu übernehmen. (Nach einges. Sep.-Abdruck aus Naturwissenschaftl. Rundschau *1904*. **19**, 44.) *sp*

Beitrag zum Studium der natürlichen Hämolysine.

Von G. Mioni.

Die Untersuchungen ergaben zunächst das interessante, den bekannten Bordetschen Versuch in neue Beleuchtung rückende Resultat, daß rote Blutköperchen desselben Tieres gegenüber dem gleichen Hämolysin verschiedene Resistenz zeigen, und daß die Zerstörung von Blutkörperchen hoher Resistenz eine größere Menge Hämolysin erfordert als die Zerstörung einer gleichen Anzahl von Blutkörperchen niederer Resistenz. Für vergleichende Versuche sind daher gewisse Kautelen erforderlich; dann zeigt sich, daß innerhalb gewisser Verdünnungsgrenzen die Zahl der zerstörten Blutkörperchen der Menge des im Serum enthaltenen Hämolysins proportional ist. In dem natürlichen Hämolysin des Rindes und des Hundes sind Alexin und sensibilisierende Substanz im optimalen Verhältnis zur Erzielung der größtmöglichen hämolytischen Wirkung vorhanden. Wird eine der beiden Komponenten im Überschusse zugegeben, so ist der hämolytische Effekt proportional der Menge des anderen. Wenn aber das Alexin nicht im Überschusse zugegen ist, so kann man durch Zugabe von sensibilisierender Substanz zunächst eine Verstärkung der Wirkung herbeiführen, die bei weiterer Zugabe einer Abschwächung Platz macht, und dasselbe gilt in etwas schwächerem Maße für den Zusatz von Alexin zu einem Serum, das keinen Überschuß von sensibilisierender Substanz enthält. (Ann.de l'Instit.Pasteur*1905*.**19**,84.) *sp*

Zur Kenntnis des Phosphorharns.

Von J. Wohlgemuth.

Gelegentlich anderer Versuche beobachtete Verf., daß der Harn von Kaninchen, welche mit Phosphor vergiftet waren, nach Ansäuerung mit einigen Tropfen Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure einen viel beträchtlicheren Niederschlag liefert als normaler Kaninchenharn. Die angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß neben den bisher im Phosphorharn gefundenen Aminosäuren: Tyrosin, Leucin, Glykokoll und Phenylalanin noch vorkommen Alanin und eine Diaminosäure, das Arginin. Diese Tatsache ist schon deshalb von Interesse, weil hier überhaupt zum ersten Male eine Diaminosäure im Harne aufgefunden und einwandfrei nachgewiesen wurde. Ein weiteres Interesse verdient dieser Befund im Hinblick auf die biologische Frage. Bei der Phosphorvergiftung deutet alles darauf hin, daß sie einhergeht mit einer starken Eiweißeinschmelzung. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **40**, 74.) *ω*

Uber ein akut wirkendes Bakterientoxin.

Von C. Julius Rothberger.

Das betreffende Toxin war von Kraus beim Vibrio Nasik gefunden worden. Zur Definition der Giftwirkung stellte Verf. Versuche an Hunden mit intravenöser Injektion 10- und mehrtägiger Bouillonkulturen an. Es ergaben sich verschiedenartige Schädigungen. Das Toxin lähmt das Herz und führt dadurch schon nach wenigen Minuten zum Tode. Ferner verändert es das Blut, indem es einerseits dessen Gerinnbarkeit erhöht, andererseits eine hochgradige Veränderung der roten Blutkörperchen herbeiführt. Diese verlieren teilweise ihre Färbbarkeit, so daß sie in den Gefäßen als Schatten erscheinen, teilweise verquellen sie zu homogenen Schollen, welche die Konturen der einzelnen Blutkörperchen nicht mehr erkennen lassen. Solche Schollen finden sich besonders auch in Schnittpräparaten der Lunge. Wie vielen anderen choleraähnlichen Vibrionen kommt auch dem V. Nasik eine Darmwirkung zu; diese steht aber in keinem Zusammenhange mit der tödlichen Wirkung des hier untersuchten Toxins. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [I] **38**, 165.) *sp*

Über die Adenase. Von W. Jones und M. C. Winternitz. (Ztschr. physiol. Chem. *1905*. **44**, 1.)

Über den Enzymgehalt der Magenschleimhaut des Schweines und den Wechsel desselben während der Verdauung. Von E. Bengen und Gunnar Haane. (Arch. Physiol. *1905*. **106**, 267.)

Über die Änderungen des Säure- und Fermentgehaltes im Mageninhalt des Schweines. Von E. Bengen und Gunnar Haane. (Arch. Physiol. *1905*. **106**, 286.)

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