

401. L. de Koninck: Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium.
 (Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel wird von Dr. Curtmann in der letzten Lieferung dieser „Berichte“, S. 1951, eine Reaktion angegeben, welche schon von mir in der diesjährigen „Zeitschrift für analytische Chemie“ S. 390 publicirt worden ist.

Zweck dieser Zeilen ist nur, meine Prioritätsrechte aufrecht zu halten.

Lüttich, den 22. September.

402. R. Benedikt: Ueber Dibromhydrochinon.

(Eingegangen am 3. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. E. Sarauw beschreibt in Liebig's Annalen 209, S. 108, eine Methode Dibromhydrochinon und daraus Dibromchinon darzustellen, welche mit der von mir bereits im Mai 1880 publicirten (Monatshefte für Chemie I, 345), die grösste Aehnlichkeit besitzt. Ich würde unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, wenn Herr Sarauw nicht S. 114 sagen würde: „In neuester Zeit wurden diese Versuche von Benedikt mit Dibromchinon, welches er nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellt hatte, wieder aufgenommen.“ Dies ist eine vollständige Umkehrung des Thatbestandes.

403. M. Schmoeger: Ueber wasserfreien Milchzucker.

(Eingegangen am 8. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Arbeit über das specifische Drehungsvermögen des Milchzuckers fand ich, dass beim Eindampfen einer Milchzuckerlösung auf einem lebhaft siedenden Wasserbade zur Trockne der Milchzucker als wasserfreier Zucker zurückbleibt. Es war dies bis dahin noch nicht bekannt und da luftrockner resp. über Schwefelsäure getrockneter, krystallisirter Milchzucker auch durch noch so langes Trocknen bei 100° sein Gewicht nicht ändert, sein Krystallwasser also nicht verliert, so dachte und denkt man sich noch heute den Milchzucker stets in der Form des gewöhnlichen, wasserhaltigen, krystallisierten Zuckers und bezieht auch alle analytischen Angaben auf die Formel dieses Zuckers.

Für die Trockensubstanzbestimmung von der Milch ist nun natürlich das oben erwähnte, von mir gefundene Verhalten des Milchzuckers

nicht unwichtig, da es ja hiernach wahrscheinlich wird, dass beim Eindampfen und Trocknen der Milch der Milchzucker wasserfrei zurückbleibt, während man beim Aufzählen und Zusammenaddiren der einzelnen Bestandtheile den Milchzucker immer als wasserhaltigen aufführt.

Zwischen der Trockensubstanz, das eine Mal direkt, das andere Mal durch Addition der einzelnen Bestandtheile gefunden, müsste sich in Folge dessen eine Differenz von reichlich 0.2 pCt. ergeben, vorausgesetzt, dass die Milch 4—5 pCt. Milchzucker enthält.

Ich¹⁾ hatte weiter gefunden, dass die in der Kälte bereitete Lösung des durch Eindampfen erhaltenen, wasserfreien Milchzuckers im Polarisationsapparat ein ausserordentlich merkwürdiges, bis dahin noch nicht bekanntes Verhalten zeigt. Während nämlich bekanntlich die kalt bereitete Lösung des gewöhnlichen, wasserhaltigen Milchzuckers im Anfang eine stärkere Drehung (Birotation) zeigt, die erst nach Verlauf einiger Stunden in die schwächere, constante Drehung übergeht, zeigt die Lösung des auf die oben erwähnte Weise dargestellten, wasserfreien Zuckers im Anfang eine schwächere Drehung, die aber ebenfalls im Verlauf mehrerer Stunden in die constante, normale und hier also stärkere Drehung des Milchzuckers übergeht. Ich habe diese anfängliche, schwächere Drehung Halbrotation genannt, und fand das Verhältniss der Halbrotation zur constanten Drehung ebenso gross, wie dasjenige der constanten Drehung zur Birotation, nämlich annähernd wie 5 : 8.

Dies Verhalten des wasserfreien Milchzuckers glaubte ich nun benutzen zu können, um nachzuweisen, in welcher Form der Milchzucker bei der Trockensubstanzbestimmung der Milch zurückbleibt. Beim Schütteln des Trockenrückstandes mit Wasser und Polarisiren der Lösung muss dieselbe Birotation oder Halbrotation zeigen, je nachdem der Milchzucker wasserhaltig oder wasserfrei zurückbleibt. Wenigstens sollte man so meinen.

Die Trockensubstanzbestimmung in der Milch führe ich folgendermassen aus: 10 ccm Milch werden in einem Hofmeister'schen Glasschälchen, in welchem sich etwa 15 g abgeschlämpter und ausgeglühter Seesand befinden, abgewogen, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich im Wassertrockenschrank bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Um ohne Zeitverlust ein rasch filtrirendes, eiweissfreies, möglichst concentrirtes Filtrat zu erhalten, zerreibt man das Hofmeister'sche Schälchen mit dem Trockenrückstand fein, schüttelt das Pulver einige Minuten mit möglichst wenig Wasser, setzt einige Cubikcentimeter Bleizuckerlösung hinzu und filtrirt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1915.

Zuweilen gab ich auch in ein Schälchen, nachdem die 10 ccm Milch eingetrocknet waren, weitere 10 ccm Milch, oder versetzte auch die Milch mit Zucker, um schliesslich eine concentrirtere Lösung zu bekommen.

Ich habe nun eine grosse Zahl so herstellter Lösungen im Polarisationsapparat untersucht. Zwischen der Berührung des Trockenrückstandes mit Wasser und der ausgeführten Polarisation vergingen kaum mehr als 5 Minuten. Nie beobachtete ich eine Halbrotation, stets eine geringe Birotation. Im Verhältniss zum constanten Drehungswinkel etwa wie 5.5 : 5.

Es liegt nun der Gedanke nahe, dass man vielleicht ein Gemenge von biotirendem und halbtiorendem (resp. von wasserhaltigem und wasserfreiem) Zucker erhält und dass die Drehung des ersteren über die des letzteren etwas überwiegt. Auffallend war nur die Regelmässigkeit, mit der stets die geringe Birotation beobachtet wurde.

Z. B. polarisirten folgende Lösungen:

Im Anfang: Grad Venzke	Nach 12—24 Stunden: Grad Venzke
14.5	13.5
17.5	16.3
9.4	8.0
7.8	7.3
17.0	15.9
15.9	15.0

Folgender Versuch beweist, dass der Sachverhalt in der That ein anderer ist.

Ich nahm Milchzuckerlösung von bekanntem Gehalte und verfuhr im Uebrigen wie bei der Trockensubstanzbestimmung in der Milch.

Der Milchzucker blieb, wie zu erwarten war, wasserfrei zurück, und eine aus dem Trockenrückstand, wie oben angegeben, hergestellte Lösung musste voraussichtlich Halbrotation zeigen. Zu meinem Erstaunen war dies aber nicht der Fall, sondern es trat wieder die geringe Birotation auf.

Ich stellte mir nun aus chemisch reinem Milchzucker, wie er mir zu meinen früheren Polarisationsversuchen gedient hat, eine wässrige Lösung her. Dieselbe enthielt:

13.44 pCt. krystallwasserhaltigen Milchzucker
= 12.77 pCt. wasserfreien Milchzucker.

Von dieser Lösung wurden abgewogen:

- I. Im leeren Hofmeister'schen Schälchen . 10.406 g
- II. Im etwa 15 g Seesand haltenden Schälchen 10.392 g.

Nach dem Eindampfen und Trocknen blieben zurück bei

I. 1.331 g = 12.80 pCt.

II. 1.328 - = 12.78 -

also in beiden Schälchen gleichmässig richtig die berechnete Menge wasserfreien Zuckers.

Die unter Benutzung von Schälchen I hergestellte Lösung polarisierte

im Anfang	nach 20 Stunden
12.4° V.	16.5° V.

diejenige unter Benutzung von Schälchen II

im Anfang	nach 20 Stunden
13.8° V.	12.5° V.

Also beide Male war wasserfreier Zucker vorhanden, das eine Mal aber zeigte er Halbrotation, das andere Mal eine schwache Birotation.

Ich habe eine ganze Anzahl solcher Versuche ausgeführt, immer mit ähnlichem Resultate. Ich habe dabei die verschiedensten Variationen eintreten lassen, das eine Mal beim Eindampfen gerührt, das andere Male nicht, die Lösung ganz vom Sand aufsaugen lassen, das andere Mal nicht u. s. w., immer wurde bei Anwendung eines Wasser aufsaugenden Mittels (Sand, kohlensaurer Kalk u. s. w.) eine geringe Birotation, bei einfacherem Eindampfen der Lösung Halbrotation beobachtet. Röhrt man übrigens im letzteren Falle nicht, so ist nur schwer und unvollständig alles Wasser zu verjagen und die beobachtete Halbrotation ist eine geringere.

Die Annahme, dass diese merkwürdige Wirkung der aufsaugenden Substanz darauf beruht, dass der Zucker hier in einer dünnen Schicht eintrocknet, liegt nahe und folgender, mehrmals und immer mit demselben Resultate wiederholte Versuch bestätigt diese Vermuthung.

Auf eine gewogene, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade sich befindende Glimmerplatte brachte ich eine abgewogene Menge Milchzuckerlösung von bekanntem Gehalte (etwa 0.7 g Milchzucker entsprechend) und verdampfte die Lösung zur Trockne. Der zurückbleibende Zucker ist krystallinisch, hat ein schaumiges Aussehen und ist wasserfrei oder enthält doch nur noch einige Zehntel Procante Wasser (durch nachträgliches Trocknen bei 130° überzeugte ich mich noch besonders von der Abwesenheit des Wassers). Er löst sich leicht und rasch in Wasser, ist aber nicht hygroskopisch. Seine kalt hergestellte Lösung zeigt die oben beschriebene, schwache Birotation.

Er stellt also eine dritte, bis jetzt noch nicht bekannt gewesene Form wasserfreien Milchzuckers dar¹⁾.

¹⁾ Ueber die beiden andern Formen siehe l. c.

Dass ihm die immer beobachtete, schwache Birotation zukommt, scheint mir zweifelhaft, vielleicht zeigt er weder Birotation noch Halbrotation. Denn zunächst enthält er nach der Analyse immer noch bis zu ein Halbprocent Wasser, also auch Birotation zeigenden Zucker und zweitens kommt noch Folgendes in Betracht.

Benetzt man eine Glimmerplatte mit Milchzuckerlösung, lässt ablaufen und bringt diese mit einer ganz dünnen Schicht Lösung überzogene Platte in einen heißen Trockenschränke, so trocknet die Lösung zu einem durchsichtigen, glasartigen Ueberzug ein. Dieser Ueberzug ist stark hygroskopisch, wird an der Luft wieder schmierig und verwandelt sich nach einiger Zeit in einen festen, weissen, krystallinischen Ueberzug von der Form des gewöhnlichen, wasserhaltigen Milchzuckers.

Dass dieser glasartige Zucker wasserfrei ist und dass seine Lösungen Birotation zeigen, kann ich nicht bestimmt behaupten, da man ja den Zucker nur in sehr geringen Mengen erhält. Nach seinem oben erwähnten Verhalten scheint es mir jedoch wahrscheinlich, dass es derselbe wasserfreie Zucker ist, den man durch Trocknen des gewöhnlichen Milchzuckers bei 130° ¹⁾ erhält, dass er in geringen Mengen dem oben erwähnten, wasserfreien Zucker beigemengt ist und er also die beobachtete Birotation wenigstens zum Theil mit bewirkt.

Um das Verhalten des Milchzuckers bei der Trockensubstanzbestimmung in der Milch weiter zu beleuchten, habe ich noch folgenden Versuch angestellt:

Von einer schwach abgerahmten Milch werden wie gewöhnlich Trockensubstanzbestimmungen gemacht, und werden 9.96 pCt. Trockensubstanz gefunden.

Die Milch enthält nach der Analyse

4.42 pCt. Milchzucker.

In derselben Milch wird eine abgewogene Menge Milchzucker gelöst und enthält dieselbe nun

7.97 pCt. Milchzucker.

Hier nach berechnen sich für diese Milch

13.31 pCt. Trockensubstanz,
gefunden wurden aber nur . . 13.14 - -

Dieser Befund stimmt vollständig mit der Berechnung, wenn man annimmt, dass der noch zugelöste Zucker wasserfrei zurückblieb. Auch dieser Versuch ist mit demselben Resultate mehrmals wiederholt worden.

Wenn also hier nach kaum ein Zweifel darüber obwalten kann, dass beim Eindampfen der Milch mit Sand u. s. w. der Zucker in einer bisher noch nicht bekannt gewesenen, wasserfreien Form

¹⁾ l. c.

zurückbleibt, so kann ich meine Erfahrung in der Milchanalyse vor der Hand noch nicht damit in Einklang bringen.

Addirt man die gefundenen Prozentzahlen für die einzelnen Milchbestandtheile und vergleicht die Summe mit der gefundenen Gesamt-trockensubstanz, so ist erstere stets eher etwas kleiner als grösser.

Um hierüber womöglich weiterer Aufklärung zu erhalten, sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gange.

Proskau, Milchwirthschaftliches Institut, im Oktober 1881.

404. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem es mir vor etwa zwei Jahren gelungen war, das Atropin aus seinen Zersetzungprodukten zu regeneriren, habe ich mir die Aufgabe gestellt, diese, d. h. Tropin und Tropasäure synthetisch darzustellen. Ich habe dann auch vor einem Jahre etwa gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Dr. Rügheimer das letztere d. h. die Synthese der Tropasäure ausgeführt. In der Zwischenzeit habe ich mich vielfach mit der Constitution des Tropins beschäftigt, wofür eine Reihe von Mittheilungen an die Gesellschaft Zeugniss ablegen¹⁾. Von den aufgefundenen Resultaten erwähne ich hier nur die Verwandlung des Tropins in Tropidin und Tropinjodür welche zur Annahme einer Hydroxylgruppe im Tropin führte²⁾. Diese Hypothese wurde durch die Darstellung der Alkine³⁾ in prägnanter Weise bestätigt, da diese Basen, welche ihrer Entstehungsweise nach eine Hydroxylgruppe enthalten, mit dem Tropin die merkwürdige Eigenschaft theilen durch Säuren in salzsaurer Lösung in alkaloïdähnliche Verbindungen (Alkéine) übergeführt zu werden.

Ich habe weiter mehrfach auf das bei verschiedenen Zersetzung des Tropins in grosser Menge entstehende Methylamin hingewiesen, es war mir aber früher trotz wiederholter Bemühungen nicht möglich gewesen, das neben Methylamin sich bildende Produkt zu isoliren. Ich habe allerdings bei der Zersetzung mit Natronkalk noch einen Kohlenwasserstoff erhalten. Aus den Analysen derselben konnte ich aber keine bestimmte Formel erschliessen.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XII, 944; XIII, 252; XIV, 227, 1842 und 1870.

²⁾ Dass das Tropin zu den tertiären Basen gehört, habe ich längst sowohl durch seine Stabilität gegen salpetrige Säure, wie auch durch die Einwirkung von Jodalkylen erwiesen.

³⁾ Ich habe den Namen Alkamine durch den kürzeren und ebenso prägnanten Alkine ersetzt, da ich nachträglich gefunden habe, dass Heintz die aus Di- und Triacetanamin durch nascenten Wasserstoff entstehenden Basen Di- und Triaceton-alkamin genannt hat.