

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. Februar 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 17.)

No. 6. Jahrgang XXI.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumdampf.

Von F. Giesel.

Die Haloidsalze der Alkalimetalle nehmen, wie Goldstein fand, unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen mehr oder weniger intensive Färbungen an. Die so entstehenden, zum Theil sehr lebhaft gefärbten Körper wurden von ihrem Entdecker für allotrope Modificationen der betr. Haloide gehalten, während Elster und Geitel es nicht für ausgeschlossen halten, dass unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen die Reduction des Salzes bis zu dem Auftreten der freien Metalle fortschreitet, die dann mit der Substanz des Salzes eine farbige feste Lösung bilden. Interessant ist auch, dass das natürlich gefärbte blaue Steinsalz in seinen hauptsächlichsten Eigenschaften mit denen der durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloidverbindungen übereinstimmt. Dem Verf. ist es nun sehr leicht und in einfacher Weise gelungen, durch Erhitzen der wasserfreien Krystalle in Kalium- und Natriumdampf, in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur beginnenden Rothgluth, die Färbungen in ähnlicher Weise und noch weit lebhafter als durch Kathodenstrahlen zu erzeugen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Art der Farbe nur von dem betr. Haloidsalz und nicht von dem angewendeten Metalldampf abhängig ist. So färben sich Bromkalium und Jodkalium prachtvoll cyanblau, Chlorkalium bezw. Sylvin dunkelheliotrop, Chlornatrium bezw. reines Steinsalz gelb bis braun. Am leichtesten gelingen diese Färbungen am Bromkalium. Die erzeugten Farben sind, soweit beobachtet, luftbeständig. Selbst unter Wasser hält sich die Farbe, doch ist die schliesslich resultirende Lösung, genau wie beim blauen Steinsalz, farblos, und es krystallisirt beim Eindampfen wieder farbloses Salz heraus. Auch die chemisch gefärbten Salze verlieren genau so, wie die durch Kathodenstrahlung erzeugten und wie das natürlich gefärbte Steinsalz, bei genügend hoher Temperatur ihre Farbe. Die durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf hergestellten gefärbten Haloidverbindungen stimmen also in so wesentlichen Eigenschaften mit den durch Kathodenstrahlen erzeugten farbigen Producten überein, dass an ihrer Identität mit den letztgenannten kaum gezweifelt werden kann. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 156.) β

Ueber die Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen. Von J. Traube. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 39.)

Ueber die Atomrefractionen des Stickstoffs. Von J. Traube. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 43.)

Ueber die Krystallform optisch activer Körper. Von P. Walden. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 98.)

Spectrometrische Bestimmungen. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 158.)

Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 162.)

Methoden der Moleculargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten. Von J. Traube. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 265.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate.

Von J. Bhaduri.

Die Bedingungen, unter denen sich die bekannte Bildung von Chloraten aus Hypochloriten vollzieht, sind noch nicht ermittelt, was den Verf. zur Anstellung bezüglicher Versuchsreihen veranlasste. Natriumhypochlorit wurde dargestellt, indem man gewaschenes Chlorgas durch eine aus metallischem Natrium bereitete Lösung von Aetznatron leitete. Der Gehalt der Lösung schwankte bei den Versuchen zwischen 1,5 und 25 Proc. Die Temperatur, bei der die Absorption stattfand, variierte zwischen 25–33° C. Das Durchleiten des Gases dauerte in einigen Versuchen 4–5 Stunden. Es zeigte sich, dass die Chloratmenge, welche sich in höchstens 7-proc. Lösung bildet, unbedeutend ist, und dass unter den angegebenen Bedingungen folgende Gleichung für die Einwirkung von Chlor auf Natriumhydroxyd gilt: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Von 10 Proc. Gehalt an wird die secundäre Reaction, d. h. die Um-

setzung in Chlorat, deutlicher, und übersteigt der Gehalt 20 Proc., so wird bei der Umsetzung die Zeit ein wichtiger Factor. Bei einer Serie von Versuchen zeigte eine im Dunkeln gehaltene Lösung nach 24 Stunden eine Umsetzung von nur 6 Proc. Wurde jedoch ungefähr 1 Stunde lang Chlor durchgeleitet, so belief sich die Zersetzung in einem anderen Theile der Lösung auf 1,5 Proc., denn freies Alkali verzögert den Umsatz. — Weitere Versuche zeigten, dass eine Lösung von Natriumhypochlorit sich auch zersetzt, wenn sie in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt wird. Der Grad der Zersetzung wächst mit der Brechbarkeit der Strahlen; gelbe Strahlen sind weit wirksamer als rothe. Die Zersetzung findet statt in Chlorat und Sauerstoff; unter vermindertem Druck wird sie beschleunigt. Verf. studirte auch noch die Umsetzung bei 100° C. im Dunkeln und kommt schliesslich zu dem Ergebniss, dass die Zersetzung mit der Verdünnung bis zu einem bestimmten Punkte abnimmt, in der sie ein Minimum ist. Bei weiterer Verminderung der Concentration wächst die Zersetzung, anstatt abzunehmen. Am stabilsten ist eine wässrige Natriumhypochloritlösung, wenn die Anzahl der Salz-moleculäre in der Lösung ungefähr 0,4 Proc. beträgt. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 385.) ω

Ueber die Alaune des Vanadinsesquioxids.

Von A. Piccini.

Im Anschluss an seine frühere Mittheilung über den gleichen Gegenstand¹⁾ beschreibt Verf. folgende, nach der allgemeinen Formel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{R}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzte Alaune: Vanadinkaliumalaun $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, Vanadinhalliumalaun $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{Ti}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ und Vanadinnatriumalaun $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 441.) ω

Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen.

Von Wachhausen.

Verf. hat gefunden, dass Paraldehyd Jod aus seinen Verbindungen mit Kalium, Natrium und Eisen ausscheidet und zwar vollkommen. Die Reaction tritt nicht so schnell ein, wie bei Chlor, Untersalpetersäure, Kaliumpermanganat und Eisenchlorid, ist jedoch empfindlicher und sicherer. Die Reactionsgrenze zeigte bei Kaliumpermanganat 1:10000, bei Chlor 1:100000, bei Untersalpetersäure 1:200000, bei Paraldehyd 1:500000 bis 1:1000000. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 95.) s

Ein Experiment mit Gold. Von M. Carey Lea. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt.²⁾ (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 447.)

3. Organische Chemie.

Die reducirenden Stoffe des Zuckerrohres.

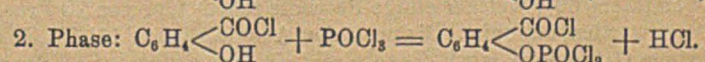
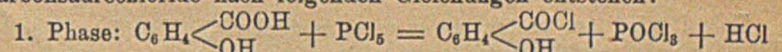
Von Pellet.

Mit den Arbeiten Prinsen-Geerligs', durch welche Manoury's und Du Beaufret's Ansichten gründlich widerlegt sind, erklärt sich Pellet völlig einverstanden, hingegen hält er die Angabe, dass die Fructose des jungen Rohres beim Reifen fast gänzlich verschwinde, für irrtümlich, da die Benutzung von Bleiessig hierbei zu Fehlern geführt haben könne. (Bull. Ass. Chim. 1897. 14, 563.) λ

Ueber ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride.

Von R. Anschütz.

Vor einigen Jahren zeigte Verf., dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Monoxybenzoesäuren die freien Phenolcarbonsäurechloride deshalb nicht erhalten werden können, weil das bei der Reaction entstehende Phosphoroxychlorid sich mit dem Phenolhydroxyl umsetzt, und Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride nach folgenden Gleichungen entstehen:



Später hatte Verf. gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die β -Kresotin- oder *o*-Homosalicylsäure das *o*-Homosalicylid oder β -Kresotid $[\text{CH}_3 \text{ (3) } \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CO} \text{ (1) } \\ \text{O} \text{ (2) } \end{matrix}]_1$ bildet. Diese Be-

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 53.

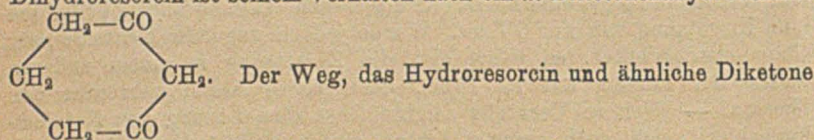
²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 17.

obachtung gab Veranlassung, im Laufe der letzten zwei Jahre eine grössere Anzahl von substituirten Salicylsäuren mit Phosphorpentachlorid zu behandeln. Das wichtigste Ergebniss dieser Arbeiten ist die Erkenntniss folgender Gesetzmässigkeit: *o*-Oxybenzoësäuren, bei denen die zweite *o*-Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituirte ist, geben bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride. Die beiden *o*-ständigen Substituenten schützen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des sich bildenden Phosphoroxychlorids. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 221.) β

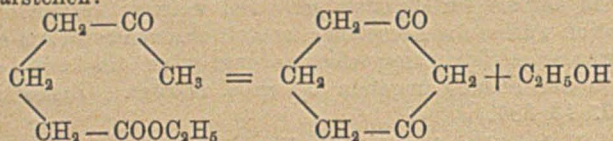
Synthese hydrirter Abkömmlinge des Resorcins.

Von D. Vorländer.

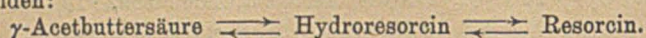
In der umfangreichen Abhandlung, für welche die experimentellen Unterlagen zum Theil in Gemeinschaft mit Erig und Knöttsch gewonnen worden sind, berichtet Verf. über die Hydroresorcinsynthesen. Das von Merling aus Resorcin durch Wasserstoffaufnahme erhaltene Dihydroresorcine ist seinem Verhalten nach ein *m*-Diketohexahydrobenzol:



synthetisch zu gewinnen, ist durch Arbeiten von Claisen u. Wislicenus vorgezeichnet; ebenso wie Ketone und Säureester sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu β -Diketonen vereinigen, lassen sich aus δ -Ketonsäureestern — durch Abspaltung von Alkohol innerhalb des Moleculs — ringförmige β -Diketone, hydrirte Abkömmlinge des Resorcins erhalten. Aus γ -Acetbuttersäureester konnte Verf. das Diketohexahydrobenzol darstellen:



und seine Identität mit dem Dihydroresorcine erweisen, und umgekehrt liefert letzteres bei der Einwirkung von Baryumhydroxydlösung unter Spaltung des geschlossenen Ringes und Aufnahme der Elemente des Wassers die γ -Acetbuttersäure. Da das Hydroresorcine nach Merling durch Behandeln mit Brom und folgende Abspaltung von Bromwasserstoff wieder Resorcine liefert, so hat man eine Reihe zusammenhängender Reactionen, welche für die Synthesen aus δ -Ketonsäureestern die Grundlage bilden:



Die zu den Hydroresorcinsynthesen erforderlichen δ -Ketonsäureester gewinnt man durch Vereinigung von Acetessigester mit $\alpha\beta$ -ungesättigten Säureestern, sowie durch Anlagerung von Malonester an $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Ketonsäureester. — Verf. bespricht nun eingehend die Synthese und Spaltung des Hydroresorcins, die Alkylhydroresorcylsäuren, die Alkylhydroresorcine und die δ -Ketonsäuren. (Lieb. Ann. Chim. 1897. 294, 253, 269, 273, 302, 317.) w

Ueber Monojodbernsteinsäure.

Von Heinrich Brunner und Ernest Chuard.

Gelegentlich ihrer Studien über die Absorption des Jod durch Frucht- und Pflanzensäuren³⁾ theilten die Verf. mit, dass sich Monojodbernsteinsäure bildet, die in Form eines basischen Bleisalzes $\text{C}_4\text{H}_3\text{Pb}_2\text{JO}_6 = \text{CH}_2 \cdot \text{COOPb} > \text{O}$ abgeschieden wurde; dasselbe zersetzt sich in conc. CH_3COOPb wässriger Lösung, ebenso wie beim Erhitzen, unter Abscheidung von Jodblei und giebt beim Behandeln mit molecularem Silber und Wasser Aepfelsäure. Es gelang den Verf. nun, geringe Mengen der Säure synthetisch durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Jod und Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohre darzustellen, leichter jedoch durch Einwirkung von Jodkalium auf Monobrombernsteinsäure; die so gewonnene Säure zeigt genau dasselbe Verhalten wie die aus Pflanzensäften gewonnene. Das Bleisalz liefert dieselben Zahlen wie das aus Pflanzen erhaltene basische Bleimonojodsuccinat $\text{C}_4\text{H}_3\text{Pb}_2\text{JO}_6$ und zeigt auch dasselbe qualitative Verhalten. Die Monojodbernsteinsäure zu isoliren, gelang nicht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich beim Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung unter Abscheidung von Jod in Fumarsäure. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 200.) β

Das Saccharin und seine Darstellung.

Von Jan Burda.

Toluol wird am besten unter ununterbrochenem Umrühren durch 4 Th. Schwefelsäure 66°, welcher einige Procente rauchender von 20 Proc. SO_3 zugesetzt wurden, sulfonirt. Die nach dem Ausgiessen auf $1\frac{1}{2}$ Th. Eis ausgeschiedene Orthosäure wird durch Kreide in das Kalksalz und dann durch Soda in das Natronsalz übergeführt. (Časopis pro průmysl chemický 1897. 7, 9.) js

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1886. 10, 112; D. chem. Ges. Ber. 1886. 19, 598.

Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Diisohexolacton.

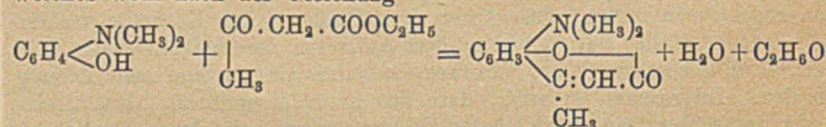
Von Knut T. Ström.

Das aus Isocapronlacton dargestellte Dilacton giebt, wenn es, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom unter Kühlung versetzt wird, Monobromdiisohexolacton, welches aus Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol und Aether in rosettenförmigen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in säulenförmigen Krystallen sich ausscheidet. Es bildet sich nur eine der beiden nach Fittig möglichen Verbindungen. Wässrige Bromwasserstoffsäure wirkt bei 0° nicht auf das Dilacton ein. Leitet man unter Kühlung dieselbe Säure zu dem in Aether gelösten Dilacton, so erhält man eine gelbe ölarartige Substanz, die weder krystallisiren, noch unzersetzt destilliren kann; dieselbe mischt sich mit Wasser unter allmählicher Bildung von Dilacton. Die nicht ganz rein zu erhaltene Substanz ist wahrscheinlich ein Bromwasserstoffadditionsproduct des Dilactons. (Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandling 1896. No. 8.) sn

Ueber basische Cumarine.

Von H. v. Pechmann.

Die Synthese von Cumarinen aus Phenolen und Acetessigester, welche Duisberg und der Verf.⁴⁾ vor längerer Zeit gefunden haben, lässt sich auf Amidophenole übertragen, wobei wahrscheinlich Amidocumarine entstehen. Die Synthese verläuft auch hier, wie bei den Phenolen, am leichtesten in der Metareihe. Als Repräsentant der neuen Körper sei das Condensationsproduct aus Acetessigester und Dimethylamidophenol genannt, wahrscheinlich ein Dimethylamido- β -cumarin, welches wohl nach der Gleichung

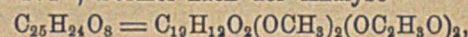


entsteht. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, grünlich fluorescirenden Nadeln vom Schmelzpt. 143°, welche wasserhaltig sind und schon in trockener Luft verwittern. Die Lösungen in Alkohol, Aether etc. fluoresciren violett. Die Verbindung ist eine Base und bildet mit Mineralsäuren krystallisirende Salze. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen unter Sprengung des Lactonringes Salze einer nicht existenzfähigen Cumarinsäure, welche bei längerem Kochen in eine relativ beständige Orthocumarsäure übergeht. Brom kann addirt und substituirte werden. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 277.) β

Zur Kenntniss des Cucurmins.

Von Giacomo Ciamician und P. Silber.

Jackson und Menke⁵⁾ ertheilen dem Cucurmin die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$. Darnach wäre das Cucurmin eine Säure und enthielte den Rest des Vanillins, weil man diesem Körper unter den Spaltungsproducten derselben thatsächlich begegnet. Während die genannten Forscher den Schmelzpt. des Cucurmins zu 178° bestimmten, finden die Verf. für ihr gereinigtes Product den Schmelzpt. 183° und geben als Formel an: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$. Sie stellen dann das Diacetylcucurmin dar, grosse gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 170—171°, Formel nach der Analyse



welche mit der Cucurminformel der Verf. gut übereinstimmt, und das Dimethylcucurmin. Letzteres bildet, aus Methylalkohol gereinigt, schöne goldgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 135° und entspricht der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$; es ist in Kali unlöslich, löst sich aber in Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol. Das Cucurmin verbindet sich ferner sowohl mit Hydroxylamin, als auch mit Phenylhydrazin; doch haben die Verf. die entstehenden Producte noch nicht erschöpfend untersucht können. Die Arbeit wird fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 192.) β

Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal.

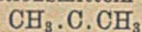
Von Ferd. Tiemann und R. Schmidt.

Die Verf. haben früher dargethan, dass Citronellal unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in einen nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ zusammengesetzten, von den Verf. als Isopulegol bezeichneten secundären Alkohol übergeht, welcher durch oxydirende Agentien in das zugehörige Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Isopulegon genannt, umgewandelt wird. Die Verf. beweisen nun, dass man es in dem Isopulegol und Isopulegon mit Verbindungen zu thun hat, welche, trotz der Uebereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und trotzdem sich ihren Umsetzungen zu Folge einerseits für Isopulegol und Pulegol, andererseits für Isopulegon und Pulegon zunächst die gleichen chemischen Structurformeln ableiten lassen, dennoch als verschiedene chemische Individuen anzusprechen sind. — Sodann geben die Verf. verbesserte Methoden zur Darstellung von Isopulegol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und Isopulegon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ an. Letzteres kann nun auf folgendem Wege in das Pulegon übergeführt werden: 1 Th. Isopulegon wird mit 20 Th. einer 5-proc. Lösung von

⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1883. 16. 2119.

⁵⁾ Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., III. 414.

Baryumhydrat 50—60 Stunden mittelst der Schüttelmaschine geschüttelt, oder eine Mischung von 1 Th. Isopulegon mit 20 Th. 5-proc. Barytlösung und 20 Th. Alkohol während der gleichen Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. In dem einen, wie in dem anderen Falle ist die Umwandlung vollständig. — Die Verf. haben die Siedepunkte, spec. Gewicht, Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ und Brechungsindex $[n]_D$ des so künstlich dargestellten, des natürlichen Pulegons und des Isopulegons zusammengestellt; die angeführten Werthe beweisen, dass das künstlich dargestellte und das natürliche Pulegon identisch, aber verschieden von dem Isopulegon sind. — Die Verf. weisen schliesslich noch auf die Möglichkeit hin, dass das Citronellal unter der Einwirkung von Condensationsmitteln zunächst in einen Alkohol: Isopulegol von der

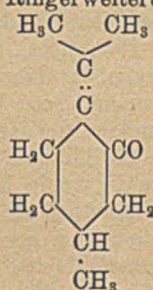


Formel $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHOH} \\ | \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ übergeht, dass das zugehörige Keton (Iso-



pulegon) $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CO} \\ | \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ unter der Einwirkung starker chemischer

Agentien und gleichzeitiger Ringerweiterung leicht in Pulegon



umzuwandeln ist, und dass es aus diesem Grunde bei dem Abbau dieselben Producte, wie das Pulegon selbst, liefert. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 22.) β

Einwirkung

von Alkalien auf Citral; Darstellung von Methylheptenon.

Von Albert Verley.

Wenn man Citral mit einem verdünnten Alkali kochen lässt, so zersetzt es sich in Aethylaldehyd und Methylheptenon. Diese Reaction stellt zu gleicher Zeit die Constitution des Citrals fest und ermöglicht es, das Methylheptenon sehr leicht mit Hilfe des Citrals des Lemongrasses darzustellen. — Reines Citral wird 12 Stunden lang am Rückflusskühler mit einer Lösung von Kaliumcarbonat im Verhältniss von 500 g Citral, 500 g Kaliumcarbonat und 5 l Wasser erhitzt. Während der ganzen Dauer der Reaction entwickelt sich Aethylaldehyd, welcher leicht zu sammeln ist. Nach 12 Stunden treibt man mit Wasserdampf über. 500 g Citral liefern so 410 g Rohproduct, welches, im Vacuum mit Kugelapparat rectificirt, sich in 2 Portionen spaltet; die eine siedet bei 84° unter 26 mm, die andere bei 119° unter demselben Druck. Die erstere Portion ($\frac{5}{6}$ des Gemisches) besteht aus vollkommen reinem Methylheptenon, die andere ist unverändertes Citral. In dem Kolben bleibt eine gewisse Menge von harzigen Stoffen. Wenn man die Kaliumcarbonatlösung abfiltrirt und ihren Titer bestimmt, so findet man, dass sich nur Spuren von organischer Säure gebildet haben. Die beiden Zersetzungsproducte des Citrals sind also Methylheptenon in theoretischer Ausbeute und Aethylaldehyd. Dass man von letzterem nicht die theoretische Menge erhält, liegt an der bekannten Einwirkung der Alkalien, welche ihn in Aldol, Crotonaldehyd und harzige Stoffe umwandeln. Die Gleichung der Zersetzung kann folgendermassen geschrieben werden: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CH}_3\text{—COH}$. Das Methylheptenon siedet bei 84° unter 56 mm und bei 168° unter gewöhnlichem Druck. Sein Brechungsindex ist = 1,437 bei 31°, Dichte = 0,910 bei 14°. Wenn man für Methylheptenon die Formel $\text{CH}_3\text{—C}=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$



annimmt, welche Barbier und Bouveault aus ihren Arbeiten abgeleitet haben und welche Tiemann ebenfalls hat gelten lassen, so kann man sofort die Constitution des Citrals ableiten. Es ist Dimethyl-2,6-octadien-2,6-ol-8: $\text{CH}_3\text{—C}=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}=\text{CH—COH}$. Verf.



geht dann noch ausführlich auf die Versuche ein, welche er zur Feststellung der Constitution des Methylheptenons, die damals noch nicht fest stand, ausgeführt hat. (Bull. Soc. Chim. 1897. 3. sér. 17, 175.) γ

Zur Kenntniss der von den Sulfosäuren des α -Naphthols bezw. α -Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe.

Von L. Gattermann und H. Schulz.

Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen aus den Sulfosäuren des α -Naphthols bezw. α -Naphtylamins sind in der wissenschaftlichen Literatur die folgenden zwei Gesetze aufgestellt: 1. Ist die Parastellung zur Hydroxyl- bezw. Amidogruppe frei, so wird diese durch den Diazorest ersetzt. 2. Ist die Parastellung durch eine Sulfogruppe besetzt, jedoch die Orthostellung frei, so tritt der Diazorest an letztere. Aus den Constitutionsformeln, welche in neuerer Zeit in der Patentliteratur von technischer Seite für Azofarbstoffe der α -Reihe aufgestellt sind, ergibt sich, dass bei freier Parastellung sich häufig Farbstoffe der Orthoreihe bilden sollen. Man erkennt leicht, dass dies in allen den Fällen angenommen wird, wo zu der freien Parastellung entweder in dem gleichen Benzolring in Orthostellung, oder in dem zweiten Benzolring in Peristellung eine Sulfogruppe sich befindet. Da dieses den technischen Chemikern schon lange bekannte Gesetz von wissenschaftlicher Seite bisher noch nicht geprüft worden ist, so haben sich die Verf. dieser Aufgabe unterzogen, und sie erweisen in der vorliegenden Arbeit die Gültigkeit für folgende einfache Fälle: 1. 1-Oxynaphtalin-5-monosulfosäure und Diazobenzol. 2. 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (Laurent'sche Säure) und Diazobenzol. 3. 1-Naphthol-3-monosulfosäure und Diazobenzolchlorid und 4. 1-Naphtylamin-3-sulfosäure und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid. Aus diesen Versuchen der Verf. folgt, dass für die Bildung von Azofarbstoffen aus α -Naphthol bezw. α -Naphtylaminsulfosäuren die folgenden 2 Gesetze bestimmend sind: 1. Ist zu der OH- bezw. NH_2 -Gruppe die Parastellung frei und befindet sich zu dieser weder in Orthostellung in dem gleichen Benzolring, noch in Peristellung in dem zweiten Benzolring eine Sulfogruppe, so bilden sich Farbstoffe der Parareihe. 2. Ist die Parastellung besetzt oder ist sie frei und befindet sich im letzteren Falle zu ihr in Ortho- oder Peri-Stellung eine Sulfogruppe, so bilden sich Farbstoffe der Orthoreihe. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 50.) β

Zur Kenntniss der im Fuselöl enthaltenen Basen.

Von E. Bamberger und A. Einhorn.

Als die Verf. kürzlich eine Reihe aromatischer Verbindungen (*p*-Amidophenol, Benzylamin, Benzylamincarbonensäuren etc.) in amyloalkoholischer Lösung reducirten, gelang es in jedem einzelnen Falle, aus den Reactionsproducten Basen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$ herauszuarbeiten. Dieselben stammten aus dem als Wasserstoffquelle benutzten Amyloalkohol; dies bestätigt sich dadurch, dass auch bei der Einwirkung von Natriummetall auf reinsten Kahlbaum'schen Amyloalkohol ein Körper von oben erwähnter Zusammensetzung entstand. Aus dem Amyloalkohol selbst konnte durch Extraction mit Schwefelsäure die um 6 H ärmere Muttersubstanz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ isolirt werden. Die Natur beider Substanzen wurde leicht festgestellt: die Fuselbase $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$ erwies sich als 2,5-Dimethylpyrazin, die wasserstoffreichere als 2,5-Dimethylpiperazin, welches letzteres unter dem Namen „Lycetol“ bei der harnsauren Diathese verwendet wird. Neben dem Dimethylpyrazin haben die Verf. dem käuflichen Amyloalkohol noch eine Reihe anderer Basen (wahrscheinlich ein complicirtes Gemisch homologer Basen der Pyridin- und Pyrazinreihe) entziehen können, bisher aber nur eine, nämlich Pyridin, mit Sicherheit identificirt. Der Basengehalt des technisch „reinsten“ Amyloalkohols ist übrigens je nach der Provenienz sehr wechselnd; während die Verf. jahrelang mit einem Präparate gearbeitet haben, welches gar keine Basen oder nur Spuren enthielt, konnten sie aus anderem Amyloalkohol in letzter Zeit ca. 0,1 Proc. alkalischer Substanzen extrahiren. Die Verf. sind übrigens auch einer sauerstoffhaltigen Base begegnet, als sie *p*-Amidophenol in einer Lösung von ungereinigtem Amyloalkohol reducirten; die Verf. schliessen, dass diese Base eine dreisäurige ist und der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ entspricht. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 224.) β

Ueber *d*- und *l*-Configurationen in der Citronellalreihe. Von F. Tiemann und R. Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 33.)

Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl: Darstellung des Diphenylchlorjodes und anderer Körper. Von C. Willgerodt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 56.)

Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin. Von C. Paal und H. Poller. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 58.)

Ueber *p*-Nitrobenzylbasen. Von C. Paal und H. Sprenger. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 61.)

Weiteres über Diazosulfonate und über freie Diazosulfonsäuren. Von A. Hantzsch und M. Schmiedel. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 71.)

Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Nitrodiazoniumsalze. Von A. Hantzsch und H. Borghaus. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 89.)

Ueber Bis-Diazoniumsalze. Von A. Hantzsch und H. Borghaus. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 92.)

Ueber die Condensationen γ -disubstituierter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen. Von H. Stobbe. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 94.)

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf gesättigte organische Verbindungen. Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure. Von E. Baumann und E. Fromm. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 110.)

Die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen. II. Von A. Bistrzycki und J. Flatau. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 124.)

Zur Constitution des Einwirkungsproductes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther. Von W. Beckh. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 152.)

Ueber chinoide Derivate des Phenolphthaleins. Von R. Nietzki und Ed. Burckhardt. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 175.)

Ueber Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol. Von R. Nietzki und F. Blumenthal. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 181.)

Einige vergleichende Versuche über normale und Iso-Diazotate. Von E. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 211.)

Notiz über Caffein-carbonsäure. Von E. Fischer und O. Bromberg. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 219.)

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron. Von C. Harries und F. Lehmann. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 230.)

Ueber Cörlignonfarbstoffe. Von C. Liebermann und J. Flatau. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 234.)

Ueber Camphor. Von F. Tiemann. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 242.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft und in wässriger Lösung.

Von D. A. Kreider.

Verf. beschreibt ein einfaches Verfahren, welches darin besteht, dass man ein gemessenes Volumen Luft bei Gegenwart von Stickoxyd (dasselbe wird im Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Kupferkügelchen gewonnen und mit angesäuertem Kaliumjodidlösung gewaschen) durch starke Jodwasserstoffsäure leitet, die Säure mit Kaliumbicarbonat neutralisirt und das freie Jod mit $\frac{n}{10}$ -arseniger Säure titrirt. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm ist dann die Sauerstoffmenge leicht zu berechnen. — Die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser beruht auf demselben Principe. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 418.) *w*

Bestimmung der Meta- und Pyrophosphorsäure in getrockneten Superphosphaten.

Von Piron und v. Mézence.

Da die beim Trocknen von Superphosphaten gebildete Pyro- und Metaphosphorsäure in verdünnter Lösung durch Magnesiamischung nicht gefällt wird, schlagen Verf. zur Bestimmung dieser Phosphorsäuren nachstehende Arbeitsweise vor: Der in bekannter Weise von dem Superphosphat hergestellte Auszug mit Ammoniumcitratlösung wird mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, eine Stunde lang nahe zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die jetzt ausschliesslich vorhandene Orthophosphorsäure in der gewöhnlichen Weise gefällt. Führt man die Phosphorsäurebestimmung der Superphosphatlösung ohne Säurezusatz aus, so wird nur die anfangs vorhandene Orthophosphorsäure abgeschieden. Aus der Differenz beider Analysen ergibt sich der Gehalt der Superphosphate an Pyro- bzw. Metaphosphorsäure. (Ann. Chim. anal. appliq. 1897. 2, 4.) *st*

Beitrag zur Frage der Arsenbestimmung in Schwefelsäure.

Von František Štolba.

200 g Schwefelsäure werden abgewogen, in die vierfache Menge Wasser gegossen, unfiltrirt bei 100° C. 6 Stunden durch langsamen Schwefelwasserstoffstrom gefällt und durch Nitrocellulose filtrirt. Diese erhält man, indem man in den unteren verengten Theil eines Kugeltichters Baumwollwatte legt, diese mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 bis zum Abfließen durchfeuchtet und nach 20 Minuten mit Wasser auswäscht. Der filtrirte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, dann in ein Becherglas ausgespült, mit Schwefelammonium versetzt, wieder filtrirt und mit verdünntem Schwefelammonium nachgewaschen. Das Filtrat wird abgedampft, mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 auf dem Wasserbade erwärmt, durch Nitrocellulose filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Magnesialösung gefällt, filtrirt, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und dann mit Alkohol ausgewaschen, bis Curcupapier nicht mehr gefärbt wird; das Filter giebt man dann in 100 ccm heisses Wasser und titrirt unter Zusatz von Carminctinctur mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bis zur Gelbfärbung. Nach der Gleichung $MgNH_4AsO_4 + 2HCl = NH_4H_2AsO_4 + MgCl_2$ entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure 0,00575 g As_2O_5 . (Časopis pro průmysl chemický 1897. 7, 6.) *js*

Eine Methode zur Trennung des Aluminiums vom Eisen.

Von F. A. Gooch und F. S. Havens.

Die bisher bekannten Methoden zur Trennung des Aluminiums vom Eisen haben nicht den erforderlichen Grad von Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit. Ein von den Verf. ausgearbeitetes Verfahren, das einfach und sicher auszuführen ist, beruht darauf, dass Mischungen von wasserfreiem Aether mit concentrirter Salzsäure gute Lösungsmittel

für Eisenchlorid sind, während das Aluminiumchlorid fast vollkommen in einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigten Mischung gleicher Theile concentrirter Salzsäure und wasserfreien Aethers unlöslich ist. Die Verwandlung des Aluminiumchlorids in das zur Wägung geeignete Oxyd erfolgt am sichersten entweder durch langsames Erhitzen unter einer Schicht von Quecksilberoxyd (um mechanischen Verlust oder Verflüchtigung von Chlorid zu verhindern) oder nach dem Wiederauflösen in Wasser wie gewöhnlich durch Fällen mit Ammoniak. Hiernach gestaltet sich die Ausführung wie folgt. Abgemessene Volumina der Aluminiumchloridlösung wurden in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft, und eine Lösung von Eisenchlorid, die etwa 0,15 g Oxyd entsprach, in wenig Wasser hinzugefügt. Hierzu wurden 15 ccm einer Mischung gleicher Theile starker Salzsäure und Aether gebracht und das Ganze unter möglicher Kühlung des Gefässes durch Wasser mit Salzsäuregas bei 15° gesättigt. Sodann werden noch 5 ccm Aether hinzugegeben, um eine vollständige Mischung herbeizuführen, und noch einmal Salzsäuregas eingeleitet. Das Aluminiumchlorid wurde auf Asbest im Filtrirtiegel gesammelt, mit einer durch Salzsäuregas vollkommen gesättigten Mischung von Aether und Salzsäure ausgewaschen, eine halbe Stunde bei 150° getrocknet und mit 1 g Quecksilberoxyd zunächst langsam erhitzt und schliesslich auf dem Gebläse geblüht. Die mitgetheilten Beleganalysen sprechen für die Genauigkeit des Verfahrens. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 435.) *w*

Eine neue Methode zur schnellen Werthbestimmung von Zinkstaub.

Von André R. Wahl.

Zinkstaub wird bekanntlich in sehr ausgedehntem Maasse als Reduktionsmittel angewendet, besonders in der Indigoküpfenfabrikation und bei der Darstellung gewisser Farbstoffe. Gerade für den letzteren Zweck ist es wichtig, den wirklichen Gehalt an metallischem Zink in dem angewendeten Zinkstaube zu kennen. Verf. hat nun eine schnelle Methode hierfür ausgearbeitet, welche auf der Reduction eines Ferrisalzes und nachfolgender Titration des gebildeten Ferrosalzes beruht. Er fand, dass, wenn festes Ferrisulfat in wenig kaltem Wasser suspendirtem Zinkstaub zugefügt wird, eine Reaction unter Entbindung von Wärme eintritt und das Zink sich schnell und gänzlich auflöst unter Bildung einer hellen grünlichen Lösung. Es bleibt ein kleiner Rückstand, der aus Blei und anderen Verunreinigungen besteht. Die Lösung des Zinks findet statt ohne jede Entwicklung von Wasserstoff, und die Reaction wird daher dargestellt durch die Gleichung: $Fe_2(SO_4)_3 + Zn = ZnSO_4 + 2FeSO_4$. Wenn sich alles gelöst hat, braucht man nur die Lösung mit Schwefelsäure anzusäuern und mit Permanganat zu titriren, um die Menge von gebildetem Ferrosalz und daraus die Menge von metallischem Zink in der zu untersuchenden Probe zu finden. Verf. bespricht dann noch kurz die Darstellung von reinem Ferrisulfat, sowie die Ausführung der Analyse. Die neue Methode giebt Resultate, welche mit denen recht gut übereinstimmen, die man nach der Methode von Drewson (Reduction von Chromsäure) erhält. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 16, 15.) *γ*

Ueber die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin.

Von Ph. E. Browning und R. J. Goodman.

Das Verfahren der Verf. zur Bestimmung von Vanadinsäure unter Anwendung von Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure gestaltet sich wie folgt: Man giebt zu der Lösung des Vanadates, die Molybdän- und Wolframsäure enthalten kann, für jedes $\frac{1}{10}$ g der zu untersuchenden Substanz annähernd 1 g der Säure und erhitzt die Lösung zum Kochen, ausgenommen wenn bei Gegenwart von Molybdänsäure zur Reduction Weinsäure benutzt wurde, in welchem Falle sie in der Kälte 15 bis 20 Stunden stehen gelassen wird. Zu der erkalteten Flüssigkeit werden für je 1 g der angewendeten Säure 5 g Kaliumbicarbonat und weiter ein kleiner Ueberschuss von Jodlösung hinzugefügt. Das Gemisch bleibt stehen, bis keine weitere Entfärbung des Jods mehr wahrnehmbar ist, worauf man das überschüssige Jod mit arseniger Säure zerstört, Stärke hinzufügt und mit Jod auf blau zurücktitrirt. Die Gesamtjodmenge, vermindert um das der arsenigen Säure entsprechende Aequivalent, gestattet die Berechnung des ursprünglich vorhandenen Vanadins. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 427.) *w*

Volumetrische Bestimmung von Aceton.

Von Lyman F. Kebler.

In vorliegender Arbeit bespricht Verf. zunächst die bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung des Acetons, von Kramer, Orndorff und Jessel bzw. Messinger⁶⁾, sowie endlich das von Robineau und Rollin vorgeschlagene, von Squibb⁷⁾ verbesserte Verfahren. Verf. theilt dann noch kurz ein von ihm modificirtes, an das Squibb'sche sich anlehnendes Verfahren mit. (Amer. Journ. Pharm. 1897. 69, 65.) *γ*

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1889. 13, 9.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1896. 20, 947.

Bestimmung des Neutralfettes in den industriellen Fettsäuren.

Von F. und J. Jean.

Um die in der Stearinindustrie gewonnenen Fettsäuren auf Neutralfett zu prüfen, verfährt man folgendermaßen: Von den geschmolzenen mit heissem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Fettsäuren werden 5 g in 95-proc. Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge titirt. Andererseits verseift man 20—25 g derselben Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge, zersetzt die Seife mit einer Säure und wäscht die Fettsäuren sorgfältig. 5 g dieser sorgfältig getrockneten Fettsäuren werden hierauf in der oben beschriebenen Weise titirt. Aus der Differenz des von den rohen und den selbst abgeschiedenen Fettsäuren verbrauchtem Alkali lässt sich der Gehalt an Neutralfett berechnen. Dieses Verfahren lässt sich auch zur Prüfung der bei der Glycerin-gewinnung erhaltenen Fettsäuren verwenden, nur müssen hier die in Wasser löslichen Fettsäuren und die allenfalls vorhandenen theerartigen Stoffe berücksichtigt werden. Zur Ermittlung der in Wasser löslichen Fettsäuren werden 10 g des zu prüfenden Materials bis zur neutralen Reaction mit heissem Wasser gewaschen; durch Ausschütteln des Waschwassers mit einer Mischung von Aether und Petroläther entzieht man die vom Wasser aufgenommenen Fettsäuren. (Ann. Chim. anal. appliq. 1897. 2, 2.) *st*

Zur Rübenuntersuchung auf Zucker.

Von Krüger.

Anschliessend an die Artikel über das Verfahren und den Apparat von Le Docte erwähnt Verf., dass auch er seit Längerem ein ganz analoges Verfahren und einen ganz ähnlichen, sehr einfachen und bequemen Apparat benutzt; die Ergebnisse zeichnen sich durch Raschheit und Sicherheit der Gewinnung aus. (D. Zuckerind. 1896. 21, 2434.) λ

Zuckerbestimmung in der Rübe.

Von Graftiau.

Auf Grund einer Reihe vergleichender Versuche schliesst Verf. 1. Dass die jüngst von Le Docte wieder empfohlene Methode von Kayser und Lewenberg im Allgemeinen zu niedrige Resultate giebt, namentlich bei rascher Ausführung; 2. dass Pellet's kalte Digestion „ein Mythos“ ist und nur dadurch annähernd richtige Zahlen liefert, dass sich die Fehler durch Anwesenheit der Luftblasen und durch unvollständige Diffusion des Zuckers häufig compensiren; beseitigt man ersteren Fehler (die Luftblasen), so fallen die Resultate zu niedrig aus; 3. dass die heisse wässrige Digestion gestattet, beide Fehler zu vermeiden. (Bull. Ass. Belge Chim. 1896. 10, 354.) λ

Zur Invertzuckerbestimmung.

Von Degener.

In besten Handelsraffinaden fand Verf. neuerdings mittelst Fehling'scher Lösung auf 5 g Zucker statt 15 mg 40,83—71,40 mg Kupfer, mittelst Soldaini-Ost'scher aber nur 5,57—7,75 mg, was abermals beweist, dass letztere Lösung unbedingt vorzuziehen ist, und erstere oft bedenklich irreführen kann. Das Kupferoxydul empfiehlt Verf. in einem gewöhnlichen, mit Platinconus versehenen Trichter über einer Asbestlage abzufiltriren (ohne Pumpe), nach dem Auswaschen mittelst sauren Eisensulfates aufzulösen und in einem aliquoten Theile der Lösung mit $\frac{n}{100}$ -Chamäleon zu titiren. (D. Zuckerind. 1897. 22, 72.) λ

Ueber eine neue Methode**zur quantitativen Bestimmung der Rohfaser.**

Von Lebbin.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung von ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd, durch welches Stärke und die meisten pflanzlichen Eiweissstoffe, besonders der eigentliche Kleber, gelöst werden, während reine Cellulose kaum angegriffen wird. Zur Ausführung wird folgendes Verfahren angegeben, das je nach Umständen etwas modificirt werden kann: 3 bis 5 g Mehl oder Kleie werden so weit zerkleinert, dass das Ganze durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite geht, dann in einem geräumigen Becherglase mit 100 ccm Wasser fein verrührt, so dass keine Klümpchen vorhanden sind, und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dann werden 50 ccm Wasserstoffsperoxyd von 20 Proc. zugesetzt und noch 20 Minuten gekocht unter allmählichem Zusatz von 15 ccm 5-proc. Ammoniak, nach vollendetem Zusatz des Ammoniaks wird noch weitere 20 Min. im Kochen erhalten, dann heiss durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Von dem Rückstande ist der Aschengehalt und bei sehr stickstoffreichen Körpern auch der mit 6,25 multiplicirte Gehalt an Stickstoff abzurechnen. Die Methode ergiebt leidlich übereinstimmende Resultate und hat den Vorzug, dass die erhaltenen Lösungen gut filtrirbar sind. (Arch. Hyg. 1897. 28, 212.) *sp*

Ueber die Bestimmung von Gelatine.

Von F. Jean.

Das Verfahren beruht darauf, die Gelatine mittelst Tannin aus der Lösung abzuscheiden und das überschüssige Tannin mit Jod zu titiren. Erforderlich zur Bestimmung sind eine 1-proc. Tanninlösung, eine Jod-

lösung, welche 4 g Jod im Liter enthält, und zur Einstellung des Tannins eine Gelatinelösung von bekanntem Gehalte. Gearbeitet wird in folgender Weise: 1 g der Gelatine lässt man in kaltem Wasser quellen und löst sie hierauf unter Zusatz von soviel Wasser, dass das Flüssigkeitsvolumen bei 35° 100 ccm beträgt. 10 ccm der Gelatinelösung versetzt man mit der gleichen Menge Tanninlösung und schüttelt das Ganze, um die Tannin-gelatine unlöslich zu machen, mit 5 g Chlornatrium und 1 g Natriumbicarbonat. Der Niederschlag wird alsdann in ein Gefäss, das 2 Marken trägt, die eine bei 45 ccm, die andere bei 60 ccm, filtrirt und mit einer Kochsalzlösung von 23° B \acute{e} . gewaschen, so dass das Filtrat 45 ccm beträgt. Jetzt giebt man zur Bestimmung des Tanninüberschusses Jodlösung hinzu, bis 1 Tropfen des Gemisches mit Stärke bestrichenes Filtrirpapier bläut, füllt das Gefäss bis zur 2. Marke mit Wasser und setzt abermals Jodlösung hinzu, bis eben ein Ueberschuss vorhanden ist. Ist bekannt, wie viel Jodlösung zur Abscheidung einer aliquoten Menge Tannin erforderlich ist, und weiss man, wie viel Gelatine durch das Tannin gefällt wird, so lässt sich der Tanninüberschuss, sowie der Gelatinegehalt der Lösung berechnen. (Ann. Chim. anal. appliq. 1897. 2, 25.) *st*

Ueber die Bestimmung des Caseins in der Frauenmilch.

Von G. Mercier.

Verf. kritisirt einige in Vorschlag gebrachte Methoden und empfiehlt dann das folgende Verfahren. Man fügt 10 ccm der Milch zu 100 ccm 95-proc. Alkohol, den man zuvor mit 2 Tropfen (nicht mehr) Essigsäure versetzt hat, und filtrirt nach mehrstündigem Stehen durch ein doppeltes tarirtes Filter. Hierauf wird zunächst mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Aether, dann mit reinem Aether gewaschen, das Doppelfilter bei 100° getrocknet und gewogen. Kann man der Analyse mehr Zeit widmen, so fällt man, wie angegeben, durch 100 ccm Alkohol, welchen man mit 2 Tropfen Essigsäure angesäuert hat, sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, bringt letzteres nach dem Abtropfen, ohne vorher gewaschen zu haben, mit 20 ccm Schwefelsäure von 66° und 0,5 g Quecksilber in einen Kolben und bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl's Verfahren. Die Quantität desselben giebt mit 6,25 multiplicirt das Casein. Die nach beiden Methoden gefundenen Resultate zeigen befriedigende Uebereinstimmung. — Nach älteren Angaben sind in 1 l Frauenmilch 25, 30 und selbst 40 g Casein gefunden worden (dasselbe wurde allerdings immer nur aus der Differenz ermittelt). Verf. hat dagegen stets nur 9—12 g und sehr selten bis 16 g Casein in 1 l Frauenmilch gefunden. (Répert. Pharm. 1897. 3. sér. 9, 49.) *w*

Bestimmung des Aloingehaltes der Aloë.

Von L. Schäfer.

50 g Aloë werden in 300 ccm heissen Wassers unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz abgossen, mit 50 ccm 20-proc. Salmiakgeist gemischt, und eine Lösung von 15 g Chlorcalcium in 30 ccm Wasser rasch hinzugerührt. Der Niederschlag von Aloinkalk wird nach 15 Minuten scharf abgepresst oder centrifugirt und in einer Schale mit einem kleinen Ueberschusse von Salzsäure angerieben und zerlegt. Dann wird die Mischung von Chlorcalcium und Aloin in heissem Wasser möglichst concentrirt gelöst, filtrirt, das Filter mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und unter Eiskühlung krystallisirt. Das schön hellgelb auskrystallisirte Aloin beträgt bei der Handelssorte 15—30 Proc. der Aloë. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 95.) *s*

Unterscheidung der Alkaloide mittelst ihrer mikrokrystallinischen Niederschläge. Von Vadam. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 5, 100.)

Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoclave. Von W. Hempel. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 202.)

Ueber die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium. Von L. M. Dennis. Ist bereits in der „Chemiker-Ztg.“ mitgetheilt.⁵⁾ (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 13, 418.)

Rübenanalyse durch Wasserdigestion. Von Antuszewiez. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1897. 29, 269.)

Ueber Kalksteinanalysen. Von Lemoine. (Bull. Ass. Belge Chim. 1896. 10, 342.)

Correctur der Mohr'schen Waage. Von Démichel. (Bull. Ass. Chim. 1897. 14, 568.)

Alkoholanalyse. Von Lusson. (Bull. Ass. Chim. 1897. 14, 587.)

Neues Ebulioskop. Von Wiley. (Bull. Ass. Chim. 1897. 14, 592.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.**Säuregehalt im Sauerkraut.**

Von Krause.

Nur spärliche Angaben sind darüber in der Literatur vorhanden. Verf. bestimmte den Milchsäuregehalt von 10 verschiedenen guten Proben. Der Gehalt an Milchsäure schwankte von 0,90—1,87 Proc. und betrug im Durchschnitt 1,37 Proc. Essigsäure war nur in minimalen Mengen nachzuweisen, welche als Nebenproduct der Milchsäuregärung anzusehen sind. (Apoth.-Ztg. 1897. 12, 88.) *s*

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 298.

Ueber den Obstessig.

Von Ladislav Baudiš.

Das Erzeugniss der Fabrik für Obstverwerthung in Königgrätz zeigte ein spec. Gewicht von 1,02145 bei 15° C. und enthielt in 100 ccm 0,9824 g Abdampfückstand, 0,1392 g Asche, 10,350 g Essigsäure, 0,088 g nichtflüchtige Säuren (auf Aepfelsäure berechnet) und 0,991 g Aethylalkohol. (*Časopis pro průmysl chemický 1897. 7, 18.*) *js*

Zur Unterscheidung gekochter von nicht gekochter Milch.

Von I. Carcano.

In einem Porzellanschälchen werden einige ccm Milch mit einigen Tropfen nicht zu altem Terpentinöl gemischt und sehr gelinde erwärmt. Die Mischung wird dann mit einer alkoholischen Guajakharzlösung versetzt. Bei nicht gekochter Milch nimmt dieselbe die bekannte blaue Farbe an. Das Ausbleiben der Färbung erweist, dass die Milch schon gekocht worden war. (*Giorn. di Farm. di Trieste 1896. 1, 275.*) *ξ*

Beitrag zur Kenntniss der Knochenmarkfette.

Von J. Zink.

Von den Untersuchungen des Verf., welche sich auf das Rinder- und Pferdemarkfett ausdehnten, seien die Hauptergebnisse mitgetheilt:

	Spec. Gew. bei 15°C.	Schmelzpunkt.	Jodzahl.	Acetylzahl.
Rindermarkfett .	0,9311—0,9380	37—45°	39,2—50,9	16,7
Pferdemarkfett .	0,9204—0,9221	35—39°	77,6—80,6	34,6—36,8

Nach diesen Untersuchungen zeigen die Fette der übrigen Körpertheile des Rindes und Pferdes eine nahe Uebereinstimmung mit dem Markfett mit Ausnahme der Acetylzahl. Denn diese beträgt beim Rindstalg nur 4,4—5,8, beim Fett des Pferdes 6,6—13,7. (*Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1896. 3, 441.*) *st*

Zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinekäsen. Von Dr. von Raumer. (*Ztschr. angew. Chem. 1897, 77.*)

6. Agricultur-Chemie.**Ueber eine Rübenkrankheit.**

Von Berger.

Als Ursache dieser intensiv aufgetretenen Rübenkrankheit erwies sich gleichzeitiges Vorhandensein von *Uromyces Betae* (Kühn) und *Phoma Betae* (Frank), die eine tiefgehende Zersetzung des Zellgewebes bewirken, die jedoch keine sog. Gummosis ist. Bestimmte Mittel zur Abhülfe lassen sich vorerst noch nicht angeben. (*Bull. Ass. Belge Chim. 1896. 10, 336.*) *λ*

Ueber Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben.

Von Frank.

Verf. giebt eine zusammenfassende Darstellung seiner 1896 ausgeführten (in der „Chemiker-Zeitung“ regelmässig besprochenen) Arbeiten, welche ersehen lässt, dass mechanische oder chemische (desinfectirende) Mittel zur Bekämpfung der Krankheitskeime bisher nicht vorliegen, dass starke Stickstoffdüngungen (besonders Chilisalpeter) nicht nur keinen Nutzen, sondern in der Regel geradezu Schaden bringen, dass hingegen späte Bestellung der Rüben auf Phoma-verseuchten Feldern, und Abblatten im Juli bei Eintritt gefahrdrohender Trockenheit, unter Umständen erheblichen Erfolg gewähren und jedenfalls gründlicher Erprobung werth sind. Worauf die besondere Disposition gewisser Felder für Phoma (selbst in sehr feuchten Jahren) beruht, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben. (*Ztschr. Rübenz. 1896. 46, 901.*) *λ*

Ueber Nematodenvernichtung.

Von Willot.

Verf. veröffentlicht Zeugnisse, die zu Gunsten seines Zerstörungsverfahrens sprechen, die man aber, ohne der Glaubwürdigkeit der Untersuchungen im Geringsten nahe zu treten, als wissenschaftliche Beweise nicht gelten lassen kann; an solchen fehlt es vielmehr bisher noch gänzlich. (*Sucr. indigène 1897. 49, 13.*) *λ*

Zuckerrohrzüchtung aus Samen.

Von Hart.

Die einschlägigen Versuche werden andauernd weiter geführt, und es ist zu erwarten, dass mit der Zeit auch merkliche praktische Vortheile erreicht werden, falls es die betheiligte Landwirtschaft an der hierzu nöthigen Mitarbeit nicht fehlen lässt. (*Sugar Cane 1897. 29, 29.*) *λ*

7. Physiologische, medicinische Chemie.**Die Bildung des Rohrzuckers in der Rübe.**

Von Barbet.

Nach des Verf. Hypothese erfolgt diese Bildung unter dem Einflusse einer Diastase, die sowohl durch hohe, als auch durch niedrige Temperatur zerstört wird, wofür Verf. einige (sehr unvollkommene) Beweise anführt. (*Bull. Ass. Chim. 1897. 14, 582.*) *λ*

Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.

Von Eduard Buchner.

Eine Trennung der Gährwirkung von den lebenden Hefezellen ist bisher nicht gelungen; Verf. beschreibt nun ein Verfahren, welches diese Aufgabe löst: 1 kg für die Darstellung von Presshefe gereinigte, aber noch nicht mit Kartoffelstärke versetzte Brauereibierhefe wird mit dem gleichen Gewichte Quarzsand und 250 g Kieselguhr sorgfältig gemengt und sodann zerrieben, bis die Masse feucht und plastisch geworden ist. Man setzt nun dem Teige 100 g Wasser zu und bringt ihn, in ein Presstuch eingeschlagen, allmählich unter einen Druck von 4—500 at: es resultiren 300 ccm Presssaft. Der rückständige Kuchen wird abermals zerrieben, gesiebt und mit 100 g Wasser versetzt; von Neuem in der hydraulischen Presse dem gleichen Drucke unterworfen, giebt er noch 150 ccm Presssaft. Aus 1 kg Hefe gewinnt man also ca. 500 ccm Presssaft, welche gegen 300 ccm Zellinhaltssubstanzen enthalten. Der schliesslich mit Kieselguhr geschüttelte und filtrirte Presssaft stellt eine klare, nur opalisirende, gelbe Flüssigkeit von angenehmem Hefegeruch dar. Beim Kochen tritt starke Ausscheidung von Gerinnsel ein, so dass die Flüssigkeit fast vollständig erstarrt, die Bildung von unlöslichen Flocken beginnt bereits bei 35—40°; schon vorher wird Aufsteigen von Gasbläschen, nachweislich Kohlensäure bemerkt, mit welcher die Flüssigkeit demnach gesättigt ist. Der Presssaft enthält über 10 Proc. Trockensubstanz. Derselbe hat nun die interessante Eigenschaft, dass er Kohlenhydrate in Gärung zu versetzen vermag. Beim Mischen mit dem gleichen Volumen conc. Rohrzuckerlösung tritt schon nach $\frac{1}{4}$ —1 Std. regelmässige Kohlensäureentwicklung ein, die tagelang andauert. Ebenso verhalten sich Trauben-, Frucht- und Malzzucker; keine Gärungserscheinungen treten dagegen mit gesättigter Milchzucker-, sowie Mannitlösung auf, wie ja diese Körper auch durch lebende Bierhefezellen nicht vergohren werden. Sättigen des Gemisches von Presssaft und Saccharoselösung mit Chloroform verhindert die Gärung nicht, führt aber frühzeitig zu geringer Eiweissausscheidung. Ebenso wenig vernichtet Filtriren des Presssaftes durch ein sterilisirtes Berkefeldt-Kieselguhrfilter, welches sicher alle Hefezellen zurückhält, die Gährkraft. Das Gährvermögen des Presssaftes geht mit der Zeit allmählich verloren; 5 Tage in Eiswasser in halbvoller Flasche aufgehobener Presssaft erwies sich als inactiv gegen Saccharose. Merkwürdiger Weise behält dagegen mit Saccharose versetzter, also gährthätiger Presssaft, die Gährwirkung im Eisschranke mindestens 2 Wochen lang. Für die Theorie der Gärung sind bisher etwa folgende Schlüsse zu ziehen. Zunächst ist bewiesen, dass es zur Einleitung des Gärungsvorganges keines so complicirten Apparates bedarf, wie ihn die Hefezelle vorstellt. Als Träger der Gährwirkung des Presssaftes ist vielmehr eine gelöste Substanz, zweifelsohne ein Eiweisskörper, zu betrachten; Verf. bezeichnet denselben als Zymase. Die oben geschilderte Auspressmethode ist auch zur Gewinnung des Inhaltes von Bakterienzellen geeignet, und es sind Versuche darüber, namentlich mit pathogenen Bakterien, im Gange. (*D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 117.*) *β*

Elnige**Beobachtungen über die Lebensdauer getrockneter Bierhefen.**

Von H. Will.

Im Nachtrag zu seiner ersten Mittheilung⁹⁾, welche sich auf die Untersuchung einer Reihe von Hefenconserven bei 9-jähriger Beobachtungsdauer erstreckten, bringt Verf. die Resultate seiner Untersuchungen derselben nach 10 $\frac{1}{4}$ Jahren. Bei einer grösseren Probenahme als früher (6 g gegen 2 g) konnte nach 10 Jahren noch die Gegenwart von lebensfähigen Zellen von Cultur- und wilden Hefen, letztere vorherrschend in folgenden Conserven, die bei niederen Temperaturen (im Eiskasten) aufbewahrt waren, nachgewiesen werden: 1. In Holzstoffconserven, 2. in den beiden Holzkohleconserven und den beiden Asbestconserven. Dagegen fand sich keine lebende Hefe mehr vor in den Parallelproben der Holzstoffconserven, welche in einem Stöpselglase mit viel Luftraum im Laboratorium aufbewahrt worden waren, desgleichen nicht in einer mit Papiermasse conservirten Oberhefe. (*Ztschr. ges. Brauw. 1897. 20, 91.*) *ρ*

Analysen der Frauenmilch, Kuhmilch und Stutenmilch.

Von Camerer und Söldner.

Im Anschluss an die früheren Arbeiten haben die Verf. weiter 20 Proben Frauenmilch, eine Probe Kuhmilch und 11 Proben Stutenmilch eingehend untersucht und Untersuchungen über die bisher nicht aufgeführten, namentlich die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Milch angestellt. Es wurde einmal der Gesamtstickstoff (GN) nach Kjeldahl bestimmt, dann wurde eine Milchprobe mit Almén'scher Lösung gefällt und in dem Filtrate der Stickstoff sowohl nach Kjeldahl (FN), als nach Hüfner mit unterbromigsaurem Natron (HN) bestimmt. Eiweiss und unbekannte Substanzen enthielten folgende Procentwerthe von GN—HN: Frauenmilch 11,0 Proc., Kuhmilch 16,0 Proc., Stutenmilch 13,4 Proc. Der Stickstoffgehalt der durch Alkohol gefällten Substanzen und des „Eiweiss und unbekannter Substanzen“ ist bei Frauenmilch so

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 284.

verschieden, dass die Substanzen unmöglich identisch sein können. Näher scheinen sich die beiden Substanzen bei dem Thier zu stehen. Die durch Alkohol gefällte „aschefreie Substanz“ enthält im Mittel 14,7 Proc. Stickstoff, das „Eiweiss und unbekannte Substanz“ ebenfalls 14,7 Proc. Stickstoff. Aus den Versuchen geht u. A. die wichtige Thatsache hervor, dass sämtliche Substanzen der Milch, welche als „Eiweiss und unbekannte Stoffe“ zusammengefasst werden, nicht dialysirbar sind. Von den hier in Betracht kommenden Stoffen gehen aber durch die Membran die Peptone und einfach gebauten Kohlenhydrate, nicht dagegen die Eiweissstoffe, Leimstoffe und die höheren Kohlenhydrate. Ferner geht aus den Untersuchungen hervor, dass der Fettgehalt in allen 3 Milchsorten bald nach der Geburt ein Maximum erreicht und von da an langsam sinkt, und die Uebereinstimmung bei allen 3 Milchsorten dürfte dafür sprechen, dass man es hier nicht mit einem zufälligen Verhalten dieser Milchsorten zu thun hat. Zum Schlusse bespricht Verf. noch die Berechnung der Eiweissstoffe in der Milch, theilt die Elementaranalysen der Frauenmilch und Stutenmilch mit, sowie die Zahlen für den Citronensäuregehalt verschiedener Proben Stutenmilch. Endlich berichtet Verf. über die Veränderungen der Zusammensetzung der Milch im Laufe der Lactation bei einzelnen Individuen und stellt die Mittelwerthe für Frauenmilch zusammen aus sämtlichen Analysen, sowohl der ersten, als der jetzigen Arbeit. (Ztschr. Biolog. 1896. 33, 535.) ω

Ueber den Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Luft auf den Stoffwechsel.

Von Paul v. Terray.

Trotz der ausserordentlich grossen Thätigkeit und Literatur sind jedoch die wichtigsten Fragen über den Einfluss des Sauerstoffs auf den Stoffwechsel heute noch nicht entschieden und die Widersprüche sind sehr eclatant, so dass es nicht überflüssig war, die Frage von Neuem zu studiren. Den Verf. interessirte auch die Untersuchung der intermediären Producte des Stoffwechsels, weshalb er seine Untersuchungen auch auf den Milchsäure- und Oxalsäuregehalt des Harnes ausdehnte. Von den Ergebnissen sämtlicher Untersuchungen seien folgende zusammenfassend kurz erwähnt:

1. Der gesammte Stoffwechsel ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Zusammensetzung der eingeathmeten Luft. Bei den Experimenten des Verf. schwankte der Sauerstoffgehalt zwischen 10,5 und 87 Proc., ohne dass sich die Mechanik der Respiration änderte.

2. Bei 10,5 Proc. Sauerstoffgehalt änderte sich die Mechanik der Respiration, indem die Respiration tiefer wurde, die Athemgrösse zunahm, die Zahl der Respirationen zu wachsen begann.

3. Diese Veränderung der Athmung ist ein Zeichen dafür, dass hier die Sauerstoffzufuhr zu den Geweben schon eine mangelhafte ist, die alveoläre Sauerstoffspannung hat bedeutend abgenommen, das Hämoglobin vermag unter den normalen Athembedingungen nicht mehr so viel Sauerstoff aufzunehmen, dass sämtliche Factoren der Respiration sich normal abspielen.

4. Der Stoffwechsel ändert sich unter 10,5 Proc. Sauerstoffgehalt schon wahrnehmbar, die Stickstoffausscheidung zeigt unter diesem Grenzpunkte seltener eine geringe Abnahme, häufiger eine wahrnehmbare Steigerung, die Kohlensäureausscheidung wächst mit sehr wenig Ausnahmen.

5. Bei 5,25 Proc. Sauerstoff und darunter scheiden in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Thiere mehr Stickstoff aus, als sie mit der Nahrung aufnehmen.

6. Der gesteigerten Stickstoffbildung analog ist im solchen Falle auch die Kohlensäureproduction gesteigert, doch ist sowohl die gesteigerte Stickstoff- als auch die Kohlensäureproduction nicht hochgradig.

7. Bei Sauerstoffmangel verändert sich der Stoffwechsel nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ, indem die in grösserer Menge zerfallenden organischen Verbindungen nicht in die Endproducte des Stoffwechsels umgebildet werden, sondern es treten intermediäre Stoffwechselproducte im Blute auf und gehen von da in den Harn. Dies bestätigt der Umstand, dass Verf. bei Sauerstoffmangel im Harn des Kaninchens und des Hundes viel Milchsäure, in dem des Hundes viel Oxalsäure fand. Die im Blute in reichlicher Menge circulirende Milchsäure und Oxalsäure setzen die Alkalinität des Blutes herab, treiben aus demselben die Kohlensäure aus und gestalten hierdurch die physikalischen Bedingungen der Kohlensäureausscheidung günstiger.

8. Unter dem Einflusse des Sauerstoffmangels ändert sich die Reaction des Kaninchenharns, der gewöhnlich alkalische Harn ändert sich in sauren um.

9. Obwohl die Kohlensäureausscheidung innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Sauerstoffaufnahme ist, so führt doch eine starke, unter 10,5 Proc. gehende Beschränkung der Sauerstoffaufnahme zu gesteigerter Kohlensäureausscheidung, deren Ursache zum Theil wenigstens die gesteigerte Kohlensäureproduction ist.

10. Je mehr der Sauerstoffgehalt der eingeathmeten Luft unter 10,5 Proc. sinkt, desto stärker treten die auf eine mangelhafte Versorgung der Gewebe mit Sauerstoff deutenden Erscheinungen in den Vordergrund, die hauptsächlich in der Zunahme der Athemgrösse und in der Erhöhung des respiratorischen Quotienten bestehen.

11. Der Grund der in grosser Menge auftretenden Milchsäure kann nicht allein die Abnahme der Leberfunction sein, sondern in erster Linie die mangelhafte Versorgung der Gewebe mit Sauerstoff, welche verursacht, dass der in grösserer Menge zerfallende organische Stoff nicht in die Endproducte des Stoffwechsels umgebildet wird, sondern auf einer intermediären Umbildungsstufe stehen bleibt.

12. Mit grosser Wahrscheinlichkeit glaubt Verf. auf Grund seiner Untersuchungen darauf schliessen zu dürfen, dass sich im Harn des Menschen, Kaninchens und Hundes auch unter normalen Verhältnissen spärlich Milchsäure findet.

13. Oxalsäure fand Verf. unter normalen Verhältnissen im Hundeharn auch dann, wenn deren Quelle nicht die Nahrungsmittelaufnahme bilden konnte, dieselbe ist mithin ein normales Product des Stoffwechsels.

14. Die Zunahme des Sauerstoffgehaltes der eingeathmeten Luft beim Kaninchen bis 75, beim Hunde bis 87 Proc.; Sauerstoff rief keine constante und gut wahrnehmbare Veränderung im Stoffwechsel hervor, bei höheren Graden derselben nahm Verf. eine geringe Abnahme wahr, welche die Grenze der physiologischen Schwankung etwas überschritt.

15. Da der Organismus bei Sauerstoffmangel den Sauerstoff der Luft besser ausnutzt, als beim Athmen in normaler Atmosphäre, so deutet dies darauf hin, dass unser Organismus zu seiner Erhaltung keiner solchen Atmosphäre bedarf, die so reich an Sauerstoff ist, wie unsere Atmosphäre bei 760 mm Barometerdruck.

16. Unter dem Einflusse von 2,69 Proc. sauerstoffhaltiger Luft traten schon nach einigen Minuten Erscheinungen hochgradiger Asphyxie beim Kaninchen und Hunde auf, so dass der Versuch unterbrochen werden musste.

17. Zwischen 10,5 und 87 Proc. Sauerstoffgehalt bestand das Leben ohne wahrnehmbare Störung.

18. Bei Sauerstoffmangel fand Verf. im Harn sowohl des Kaninchens wie des Hundes stets Eiweiss. Traubenzucker konnte er nur einmal im Hundeharn nachweisen.

19. Unter dem Einflusse des Sauerstoffmangels nahm die Harnmenge des Kaninchens immer, die des Hundes häufig ab.

20. Nach Einathmen von sauerstoffreicherer Luft als normal sah Verf. zuweilen eine Zunahme der Harnmenge. (Arch. phys. 1896. 65, 383.) ω

Ueber den Verlauf der Stickstoffausscheidung beim Menschen.

Von Rudolf Rosemann.

Verf. hat eine längere Reihe von Versuchen an sich selbst angestellt, welche den Zweck verfolgten, den Verlauf der Stickstoffausscheidung bei gewöhnlicher Lebensweise kennen zu lernen. Er wollte in erster Linie feststellen, ob unter diesen Verhältnissen die Curve der Stickstoffausscheidung überhaupt einen typischen Verlauf zeigt, und welche Momente dann denselben bedingen. Aus den angeführten Analysen und diese zum Ausdruck bringenden Curven geht hervor, dass wir es bei der Stickstoffausscheidung des Organismus nicht mit etwas Einheitlichem zu thun haben, sondern viel mehr mit einer Erscheinung, an der mehrere von einander unabhängige Functionen des Körpers Antheil haben. In erster Linie sind dies die Resorption der in den Körper eingeführten Nahrungsmittel, die Zersetzungs Vorgänge innerhalb des Organismus und die Ausscheidung der Stoffwechselproducte durch die Nieren. Diese Functionen werden von einer ganzen Reihe von uns zum Theil sogar noch unbekannt Momenten beeinflusst, die bald mehr auf die eine, bald mehr auf die andere, bald auf mehrere gleichzeitig und vielleicht sogar gelegentlich auf die verschiedenen Functionen in verschiedenem Sinne wirken. (Arch. Physiol. 1896. 65, 343.) ω

Ueber das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harn.

Von Adolf Jolles.

Verf. erhielt kürzlich einen von einem Falle von Pseudoleukämie stammenden Harn zur Untersuchung, bei welchem durch Zusatz von Essigsäure ein starker Niederschlag beobachtet werden konnte. Verf. nahm zuerst an, dass dieser durch Essigsäure ausgefällte Körper Nuclealbumin wäre; es gelang ihm aber, denselben zu isoliren und ihn als Nucleohiston nachzuweisen durch das durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene basische Spaltungsproduct, welches alle charakteristischen Eigenschaften des Histons zeigte. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 172.) β

Einfluss von Zersetzungsstoffen auf die Alexinwirkung.

Von Ludwig Schneider.

Es ergab sich, dass die bakterienfeindliche Wirkung des Blutes, welche der Anwesenheit von Alexinen zugeschrieben wird, sich stark vermindert durch Zusatz sterilisirter Culturflüssigkeiten vom Typhus- oder Cholerabacillus. Die Möglichkeit, dass etwa durch Einwirkung der Zersetzungsproducte auf die rothen Blutkörperchen günstigere Ernährungsbedingungen für die Bakterien geschaffen würden, erscheint dadurch ausgeschlossen, dass Versuche mit Blutserum zum gleichen Resultate führten. Es müssen also die Zersetzungsproducte der genannten Bakterienarten direct schädigend auf die ja auch gegen höhere Temperatur, Licht, Wasser sehr labilen Alexine einwirken. (Arch. Hyg. 1897. 28, 93.)

Ueber das Vorhandensein von baktericiden Stoffen in den Leukocyten und deren Extraction.

Von A. Schattenfroh.

Der stricte Beweis für die Ansicht, dass die Alexine den Leukocyten entstammen, konnte bisher nicht erbracht werden, da es noch nicht gelungen war, sie aus denselben durch Extraction zu gewinnen. Verf. versuchte dies auf Grund der Erfahrung, dass Exsudat, in welchem die Leukocyten durch Gefrieren abgetödtet waren, stärker auf Staphylococcus pyogenes aureus wirkt, als ein durch Centrifugiren von Zellen befreites, da diese Erscheinung für eine Lösung baktericider Stoffe aus den zerstörten Leukocyten spricht. Das Exsudat wurde in grösseren Mengen durch intraperitoneale Injection von 5 ccm Aleuronatbrei und 15—18 Stunden danach erfolgende Injection von 5—10 ccm 0,6-proc. Kochsalzlösung gewonnen. Die dann aus der Bauchhöhle der getödteten Thiere gewonnene Flüssigkeit hat den Vortheil, nur höchst selten zu gerinnen. Durch Centrifugiren werden die Zellen zum Absetzen gebracht. Man kann nun auf verschiedene Arten nachweisen, dass aus diesen Zellen beim Einfrieren mittelst Eis-Kochsalzmischung und Wiederaufthauen Stoffe in Lösung gehen, die dem Wachstum des Staphylococcus und des Bact. coli hinderlich sind. Merkwürdigerweise zeigten dieselben hingegen gegen den Cholera vibrio sowie gegen Bac. typhi und Bac. pyocyaneus wenig oder gar keine Wirkung; es drängt sich somit der Gedanke auf, dass die auf beschriebene Art gewonnenen Alexine von den im normalen Blute wirksamen verschieden seien. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 4.) *sp*

Ueber Tuberkuloseheils Serum.

Von F. Niemann.

Verf. hat ein Serum gewonnen, mittelst dessen bei tuberkulösen Meerschweinchen Heilung erzielt wurde, und das nunmehr auch an Menschen versucht werden soll. Als Erzeuger dienten Ziegen, deren Behandlung in 3 Stadien erfolgte. Das erste umfasst Injectionen von Tuberkulin, von 2—3 ccm innerhalb einiger Wochen bis zu 15 ccm Tagesdosis steigend. Dann tritt an Stelle des Tuberkulins ein stark toxisches Product, welches Verf. aus dem Alkoholniederschlag des Tuberkulins gewann, und schliesslich werden in wachsenden Mengen unfiltrirte, 3—4 Wochen alte Tuberkelbacillenculturen einverleibt, die bei niedriger Temperatur, 30—35° C., im Vacuum um das 4—5-fache eingeeengt wurden. Diese Art der Behandlung sollen die Ziegen gut vertragen, während bei Anwendung grösserer Dosen Tuberkulin die Behandlung schon nach kurzer Zeit wegen Auftretens von Hämoglobinurie (Glycerinintoxication) unterbrochen werden muss. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 59.) *sp*

Beitrag zur Diagnostik der Tuberkulose durch das Tuberkulin.

Von A. Loesch.

Grössere Versuchsreihen, deren Resultate Verf. mittheilt, führen u. A. zu folgenden Schlüssen: Die bei tuberkulösen Thieren durch das Tuberkulin hervorgerufene Reaction auf das Blut ist viel empfindlicher als die Reaction auf die Temperatur. Nach einer Tuberkulin-Injection beobachtet man bei den tuberkulösen Thieren nach Verlauf von 2 bis 4 Stunden ein merkliches Abnehmen der Quantität der weissen Körperchen; bei gesunden Thieren folgt auf die Injection des Tuberkulins keine derartige Abnahme. Bei tuberkulösen Thieren ist die Leukocytose nicht, wie bei den gesunden Thieren, am nächsten Tage im Maximum, sondern erst nach 2 Tagen nach der Injection. Bei gesunden Thieren steigt die Temperatur nach der Tuberkulin-Injection um 1° und mehr, und man kann aus der Temperatursteigerung allein nicht schliessen, ob man es mit tuberkulösen oder nicht tuberkulösen Thieren zu thun hat. Nach einer Injection steigt bei normalen Meerschweinchen die Temperatur nach 1 oder 2 Stunden merklich, dann aber fällt sie schnell, so dass nach 5—6 Stunden eine Temperaturerhöhung nicht mehr wahrzunehmen ist. Die Abnahme der Zahl der Leukocyten nach einer Injection ist für tuberkulöse Thiere eine allgemeine Erscheinung. — Sehr wahrscheinlich reagirt bei Thieren, welche von der Rotzkrankheit befallen sind, das Mallein auf die weissen Körperchen in derselben Weise, wie das Tuberkulin bei den tuberkulösen Thieren. (Arch. des sciences biolog. 1896. 4, 483.) *w*

Untersuchungen über die Verdaulichkeit des entgifteten Ricinusmehles. Von Dr. O. Kellner, Dr. A. Köhler, Dr. W. Zielstorff und Dr. F. Bornstein. (Landw. Versuchsstat. 1896. 47, 332.)

Tropfen-Quecksilberpumpe mit Einrichtung zur Bestimmung der Blutgasmengen. Von F. Neesen. (Ztschr. physiol. Chem. 1896. 22, 478.)

Der Nährwerth der verschiedenen Mehlsorten einer modernen Roggenkunstmühle. Von Erich Romberg. (Arch. Hyg. 1897. 28, 244.)

Kurze Bemerkung zu dem Aufsätze: „Ueber das Dulcin“. Von G. Treupel. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 12.)

Zur Dulcin-Frage. Von S. Sterling. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 63.)

Ueber den Jodgehalt von Schilddrüsen in Schlesien. Von Franz Weiss. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 6.)

Die Incubationsdauer des Malariafiebers nach der Behandlung mit Blutserum von immunen Thieren. Von A. Celli und F. S. Santori. (Centrabl. Bakteriologie. 1897. 1. Abth. 21, 49.)

8. Pharmacie. Pharmakognosie.

In Sachen „Sublimatpastillen.“

Von J. Ch. Huber.

Verf. empfiehlt anstatt der üblichen Rothfärbung die Sublimatpastillen grün zu färben, da das Publicum „vor allen grünen Chemikalien eine heilige Scheu habe,“ und deshalb unfreiwillige Vergiftungen weniger zu befürchten seien. Zur Färbung wird in erster Reihe Malachitgrün in Betracht kommen, das auch für sich stark antiseptisch wirkt und mit Sublimat in Lösung sich nicht zersetzt. (Münchener medicin. Wochenschr. 1897. 44, 61.) *sp*

Extractum Ferri pomatum.

Von F. Dietze.

Der Verf. weist darauf hin, dass der Eisengehalt des käuflichen Präparates bedeutende Schwankungen zeigt, und fordert mit Recht die Aufnahme einer quantitativen Prüfung in das Arzneibuch. Er schlägt vor, 1 g Extract einzüschern, mit einigen Tropfen Salpetersäure wiederholt zu übergiessen, zu glühen und dann in 10 g Salzsäure zu lösen. Man spült dann mit etwas Wasser in ein mit Glasstöpsel verschliessbares Glas, versetzt mit 1 g Jodkalium und lässt 1 Stunde lang stehen. Es müssen dann 10,7—14,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods nöthig sein, was einem Eisengehalte von 6—8 Proc. entspricht. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 95.) *s*

Zur Darstellung der Tincturen durch Percolation.

Von C. Buchmann.

Verf. gelangt durch seine vergleichenden Versuche zu dem Ergebnisse, dass die Percolationsmethode entschieden als Verbesserung zu bezeichnen und der üblichen Maceration vorzuziehen ist. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 105.) *s*

Zur Geschichte des Acetanilids.

Von O. Langkopf.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass das 1887 in den Arzneischatz eingeführte Acetanilid lange vorher bereits eine nicht unbedeutende Rolle in der Technik der Anilinfabrikation spielte. In den sechziger Jahren trennte man Anilin und Toluidin durch Ueberführung der beiden Basen in Acetanilid und Acetotoluidid. Prof. Kraut erwähnte schon 1862, dass das Acetanilid in kochendem Wasser zu einem Oel schmilzt, welche Eigenschaft Verf. in keinem Lehrbuche erwähnt gefunden hat. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 105.) *s*

Digitalin und das neue Digitoxin Kiliani's.

Von L. Adrian.

Verf. behauptet die Identität von Kiliani's Digitoxin mit dem Digitalin von Nativelle. Diese Behauptung stützt sich nicht auf einen eigenen Vergleich, sondern auf den Umstand, dass die von Kiliani gefundene Zusammensetzung dieselbe ist, wie die von Arnaud für das Digitalin festgestellte, und dass beide Körper krystallisirt sind. Angesichts dieses Beweismaterials erscheint der Schluss etwas gewagt, „die Deutschen hätten 30 Jahre gebraucht, um dieselben Resultate zu erreichen wie die französischen Chemiker“. (Les nouveaux remèdes 1897. 13, 78.) *sp*

Zusammensetzung des Fango.

Von H. Finckh.

Unter dem Namen „Fango“ kommen feuchte lehmartige Massen aus den Thermen von Abano und Battaglia in Italien zu uns in den Handel, um als Zusatz zu Bädern zu dienen. Fango von Albano gab folgende Resultate: Wasser 37,10, Rückstand 62,90, Glühverlust (organ. Substanz, Schwefel und Kohlensäure) 3,92 Proc. Von dem Trockenrückstande waren theils in Wasser, theils in verdünnter Salzsäure löslich: Calciumsulfat 0,093, Calciumcarbonat 21,342, Magnesiumcarbonat 1,95, Thonerde 0,764, Schwefeleisen 0,898, Eisenoxyd 2,039, Chlornatrium 0,163, Kieselsäure 0,458, organ. Substanz 0,532, unlösl. Rückstand 34,66 Proc.; letzterer aus Thon, Sand und organ. Substanzen bestehend. Fango von Battaglia: Wasser 50,90, Rückstand 40,10, Glühverlust (wie oben) 5,21 Proc. Von dem Trockenrückstande löslich (wie oben): Calciumsulfat 0,058, Calciumcarbonat 8,62, Magnesiumcarbonat 1,93, Thonerde 0,483, Schwefeleisen 1,487, Chlornatrium 0,117, Kieselsäure 0,254, organische Substanzen 0,264, unlöslicher Rückstand 26,88 Proc. Der Rückstand enthielt noch 0,66 Proc. Schwefeleisen, das sich in verdünnter Salzsäure nicht löste, neben Thon, Sand und organischen Substanzen. (Pharm. Ztg. 1897. 42, 113.) *s*

Bestimmung von Jodoform in Jodoformgaze. Von G. Schacherl. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1897. 35, 69.)

Zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharm. Extracten. Von H. Beckurts und G. Frerichs. (Apoth.-Ztg. 1897. 12, 94.) *sp*