

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 20. November 1897.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 93.)

No. 33. 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 die Werthigkeit des Berylliums.

Von A. Rosenheim und P. Woge.

Die Frage nach der Werthigkeit des Berylliums ist bekanntlich noch immer nicht endgültig gelöst; während A. Combes¹⁾ und L. Henry²⁾ für die Zweiwerthigkeit des Elementes eintreten, kommen Lebeau³⁾ und Wyruboff⁴⁾ zu dem Schlusse, dass das Beryllium dreiwerthig ist. Die Verf. haben eine grössere Versuchsreihe durchgeführt, welche folgende Resultate ergab: 1. Durch Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf Lösungen von Oxalsäure und Alkalibioxalaten wurden Salze von folgenden allgemeinen Formeln erhalten: $R_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + xH_2O$; $R_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3 + xH_2O$; $BeO \cdot C_2O_3 + 3H_2O$; $2BeO \cdot 3C_2O_3 + 6H_2O$. Diese Verbindungen sind ihren Bildungsweisen, Reactionen und physikalischen Eigenschaften nach sämtlich Doppelsalze, wonach sich also das Berylliumoxydhydrat in diesen Reactionen fundamental von den Oxydhydraten der dreiwerthigen Elemente Chrom, Eisen und Aluminium unterscheidet, die bei analogen Versuchen zu complexen Verbindungen führen. 2. Lässt man Berylliumoxydhydrat auf saure weinsaure Alkalisalze einwirken, so entstehen nach der Formel $R_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_6 + 8H_2O$ zusammengesetzte Verbindungen, welche ihrem chemischen Verhalten nach complexe Verbindungen der Weinsäure sind und eine Reihe von Körpern darstellen, in denen auch die Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metall ersetzt sind. Auch eine der in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupferverbindungen analoge Berylliumverbindung $K_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ wurde erhalten. Hiernach verhält sich das Beryllium gegen weinsaure Salze wie ein zweiwerthiges Metall, da nur zweiwerthige Metalle mit Weinsäure complexe Verbindungen eingehen, nicht aber die dreiwerthigen basischen Körper. 3. Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxydhydrat geben mit paramolybdänsauren Salzen wohl charakterisirte complexe Verbindungen, was beim Berylliumoxydhydrat nicht der Fall ist. Es wurde nur ein krystallisirtes Berylliummolybdat $BeO \cdot MoO_3 + 2H_2O$ erhalten. 4. Lässt man Berylliumoxydhydrat auf die Lösung saurer schwefligsaurer Alkalisalze einwirken, so resultiren krystallisirende Doppelsalze von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 2BeO \cdot 3SO_2 + 9H_2O$ und $(NH_4)_2O \cdot 2BeO \cdot 3SO_2 + 4H_2O$. Die Existenz dieser Verbindungen spricht gegen die Dreiwerthigkeit des Berylliums, da die basischen Oxydhydrate des Aluminiums, Chroms und Eisens Doppelsalze mit Alkalisulfiten nicht bilden, während bei den meisten zweiwerthigen Metallen darartige Verbindungen bestehen. 5. Die Bestimmung des Moleculargewichtes des Berylliumchlorides nach Beckmann's Siedemethode unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel ergab scharf auf die Formel $BeCl_2$ stimmende Werthe. Nach sämtlichen vorstehenden Resultaten ist somit das Beryllium, entsprechend den Forderungen des periodischen Gesetzes der Elemente, ein zweiwerthiges Element. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 282.) w

Schmelzpunkt des Pyrogallols.

Von R.

Die Angaben über den Schmelzpunkt des Pyrogallols schwanken von 115°, so z. B. im Chemiker-Kalender, Beilstein etc., bis zu 132° bei Bernthsen und Victor Meyer. R. fand bei 3 Marken 130, 124 und 123°. Bei 95—100° im Trockenschranke bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, zeigten diese 3 Sorten 1,92, 4,25 und 6,01 Proc. Feuchtigkeitsverlust. Alle drei hatten dann den Schmelzpunkt 132°, welcher demnach als der richtige zu betrachten ist. (Pharm. Ztg. 1897. 35, 779.) s

Notiz über die Dissociationswärme des Jods. Von J. Sperber. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 281.)

2. Anorganische Chemie.

Die Erzeugung von Haloiden aus reinen Stoffen.

Dieses Thema war Gegenstand eines Berichtes, welchen eine Commission, bestehend aus Prof. Armstrong und Dunstan, F. D. Cundall, C. H. Bothamley und W. A. Shenstone, der British Association in Toronto erstattete. Es wurden hierin folgende Resultate

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. 19, 80.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 326.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 346.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18, 1953.

erhalten: 1. Sorgfältig gereinigte Proben von Quecksilber, nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, vereinigten sich rasch und vollkommen mit sorgfältig getrocknetem Chlor. 2. Sorgfältig gereinigtes Quecksilber verbindet sich auch rasch und vollkommen mit gut geprüftem Brom und Jod. 3. Chlor, dargestellt durch Elektrolyse von Chlorsilber und getrocknet durch kurzes Aussetzen über Phosphorsäureanhydrid, wird nicht condensirt, wenn es der elektrischen Entladung ohne Funken ausgesetzt wird. 4. Chlor aus derselben Quelle (wie in 3) wird empfindlicher als vorher gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes nach Zusatz einer Spur feuchter Luft. 5. Bleiglas, welches schnell corrodirt wird beim Erhitzen in feuchtem Chlor, wird von demselben Gase, nachdem dieses gut getrocknet worden ist, nicht angegriffen. — In dem erwähnten Berichte wird ferner mitgetheilt, dass gut getrocknetes Ozon weit schneller spontane Zersetzung erleidet, als das feuchte Gas, d. h. die Reaction $2O_3 = 3O_2$ wird verzögert und nicht beschleunigt durch Gegenwart von Wasser. (Chem. News 1897. 76, 217.) 7

Ein Chromtetroxyd und Salze der Ueberchromsäure.

Von O. F. Wiede.

Als Ausgang für das Studium der Ueberchromsäure wählte Verf. wegen ihrer verhältnissmässig grossen Beständigkeit und Reinheit die ätherische Lösung. Dieselbe wurde stets in der Weise bereitet, dass ca. 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid in $\frac{1}{2}$ l eiskaltem Wasser gelöst, hierzu ca. 500 g alkoholfreier, in Eis und Salz gekühlter Aether und ca. 100 ccm einer reinen 10-proc. Wasserstoffsperoxydlösung hinzugefügt wurden. Durch kräftiges Schütteln wurde die Ueberchromsäure der wässrigen Lösung so weit als möglich entzogen etc. Bringt man nun die noch eiskalte ätherische Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak zusammen, so bemerkt man bei vorsichtigem Zufließen des Aethers, dass sich derselbe an der Einlaufstelle trüb dunkelbraun und weiterhin trüb hellbraun färbt, ohne dass eine Gasentwicklung hierbei zu constatiren wäre. Kühlt man auch noch die Ammoniakflüssigkeit auf 0° ab, und sorgt man beim Zufließenlassen durch Umschütteln für eine rasche Vertheilung der Ueberchromsäure, so kann man die ganze Menge der ätherischen Ueberchromsäurelösung ohne sichtbare Zersetzung mit ca. 50 ccm conc. Ammoniak vereinigen. Bei weiterem Stehen in der Kälte wird der Aether schliesslich farblos, und der wässrige Theil der Flüssigkeit hat sich alsdann tief braun gefärbt. Aus letzterer hat Verf. nun Krystalle isolirt, die sich unter dem Mikroskope als lange, braune Prismen mit schwachem Pleochroismus aus Braun in Hellbraun und rechtwinkliger Auslöschung darstellen. Die Analyse stimmte auf die Formel $(CrO_4) \cdot 3NH_3$. Diese neue Verbindung ist also in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe löslich, ebenso in Wasser, hierin anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung. In allen anderen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Beim trockenen Erhitzen verpufft er schon bei sehr niedriger Temperatur mit starker Feuererscheinung unter Verstieben sehr voluminöser Chromoxydflocken. Gegen starke Säuren jeder Concentration wie gegen fixe Alkalien ist er gleich unbeständig; in beiden Fällen wird Sauerstoff frei gemacht. — Da sich das Ammoniak derartig reactionsfähig gegen die ätherische Ueberchromsäurelösung verhielt, versuchte Verf. weiter, mit verschiedenen reinen, substituirten Ammoniakn auf dieselbe einzuwirken. Mit Pyridin erhielt er unter besonderen Vorsichtsmaassregeln einen Körper der Formel $CrO_5HC_5H_5N$, dünne, dunkelblaue Plättchen von rhombischen Umrissen. In ganz trockenem Zustande ist die Ueberchromsäurepyridinverbindung wochenlang beständig, in etwas feuchtem Zustande tritt allmählicher Zerfall zu Chromsäure und einem braunen Harz ein. Trocken erhitzt, erfolgt eine heftige, von blendend weisser Lichterscheinung begleitete Explosion. Auch beim Zusammenbringen mit conc. Schwefelsäure oder conc. Alkali sind schon kleine Explosionen entstanden. Dieses neue Salz ist gänzlich unlöslich in Wasser, löslich aber in fast allen neutralen organischen Lösungsmitteln mit prächtig indigblauer Farbe. Gegen Permanganat in saurer Lösung ist der Körper ziemlich lange beständig, nur ganz allmählich erfolgt Zerfall unter Sauerstoffentwicklung. — Endlich gelang es dem Verf. noch, mit Anilin eine Verbindung darzustellen von der Formel $CrO_4 \cdot OH \cdot NH_2C_6H_5$, welche näher beschrieben wird.

Sowohl aus der Analyse als aus dem Verhalten gegen fixe Alkalien zu schliessen, ist die Eingangs dieser Arbeit beschriebene Verbindung $CrO_4 \cdot 3NH_3$ als ein bisher unbekanntes Tetroxyd des Chroms auf

zufassen, welches sich mit 3 Mol. NH_3 nach Art von Metallammoniak zu einem krystallisirten Complexe vereinigt hat. In den zuletzt mitgetheilten Verbindungen dagegen sind Salze der Ueberchromsäure zu erblicken, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $\text{CrO}_6\text{R}'$ entspricht. Ebenso wie das Chromsäureanhydrid zur Hydratbildung nicht befähigt ist, dürfte auch der hypothetischen Ueberchromsäure $\text{CrO}_4\cdot\text{OH}$ diese Fähigkeit fehlen; ihr kommt in der ätherischen Lösung sehr wahrscheinlich die Formel Cr_2O_6 zu. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2178.) β

Die Hydrate

des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit.

Von Buxhoevden und G. Tammann.

Die schön rothen Krystalle des Magnesiumplatincyanürs, welche prachtvollen grünen Oberflächenglanz zeigen, beginnen beim Erwärmen unter ihrer schwach gelblich gefärbten gesättigten Lösung bei $45,5^\circ$ sich in lange gelbe Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer umzuwandeln. Schon bei $46,5^\circ$ bilden sich neben den rothen und gelben Krystallen noch hellgrüne, in welche sich erstere allmählich ganz umwandeln. Schneller erfolgt diese Veränderung bei einer Temperaturerhöhung. Bei weiterem Erwärmen erfolgt bei 87° langsame Umwandlung der hellgrünen Krystalle in weisse; aber erst bei 98° verschwinden die hellgrünen rasch. Im Temperaturintervall von $20-100^\circ$ treten somit unter den gesättigten Lösungen des Magnesiumplatincyanürs vier verschiedene Arten von Hydraten auf, welche sich durch lebhaftere Färbung von einander unterscheiden.

Soweit bislang bekannt, krystallisirt ein Hydrat aus seiner Lösung immer mit einer Quantität Wasser, welche sich zu der des festen Salzes verhält, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt. Bei Feststellung der Löslichkeitscurve des Magnesiumplatincyanürs zeigte sich aber, dass die zwischen $0-40^\circ$ aus der gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle eine zwischen $\text{MgPt}(\text{CN})_4 + 6,9\text{H}_2\text{O}$ und $6,6\text{H}_2\text{O}$ wechselnde Zusammensetzung haben. Je niedriger die Temperatur, um so grösser ist der Wassergehalt der erhaltenen Krystalle. Die Krystalle wechselnder Zusammensetzung sind vollkommen durchsichtig, also homogen.

Trocknet man das aus der gesättigten Lösung unterhalb 45° erhaltene rothe Hydrat über einer Flamme, so erhält man folgende Farbenveränderungen und die Bildung folgender Hydrate: bei $0-45^\circ$ eine Reihe rother Hydrate mit $6,8-8,1\text{H}_2\text{O}$; bei 45° ein hellgelbes Hydrat mit $5\text{H}_2\text{O}$; bei 60° ein hellgrünes Hydrat mit $4\text{H}_2\text{O}$; bei 100° ein weisses Hydrat mit $2\text{H}_2\text{O}$; bei 210° ein orangerothes wasserfreies Salz. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 319.) w

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. Von A. Werner. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 243.)

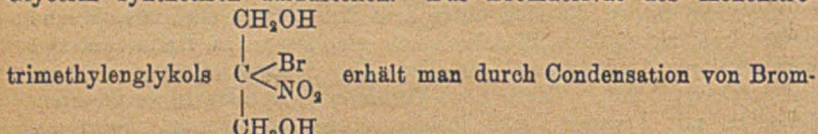
Ueber Plato-plati-Additionsverbindungen. Von M. Vözes. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 278.)

3. Organische Chemie.

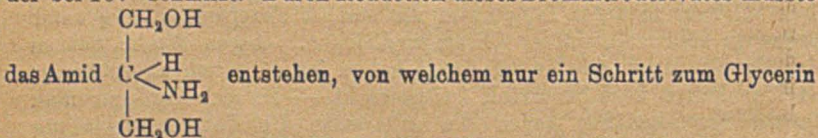
Ueber Nitro-Alkohole.

Von L. Henry.

Nach dem Verf. müsste es mittelst der Nitro-Alkohole und zwar über den Weg des Mononitrotrimethylglykols möglich sein, glatt Glycerin synthetisch darzustellen. Das Bromderivat des Mononitro-



nitromethan mit Formaldehyd als einen farblosen, krystallisirten Körper, der bei 107° schmilzt. Durch Reduction dieses Bromnitroderivates müsste



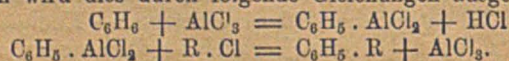
ist. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1897. 16, 250.) s'

Ueber eine Modification

der Friedel-Crafts'schen Methode zur Erlangung höherer Ausbeuten bei den Synthesen mittelst Aluminiumchlorid.

Von A. Verley.

Verf. geht zuerst theoretisch auf das Verfahren von Friedel-Crafts ein: Aluminiumchlorid wirkt zunächst auf den aromatischen Kohlenwasserstoff ein und liefert unter Verlust von Salzsäure ein chlorirtes organisches Metallderivat. Letzteres wirkt auf das organische Chlorid ein, welches zugegen ist, und giebt wieder Aluminiumchlorid, während das Radical des organischen Chlorides sich an den aromatischen Kohlenwasserstoff bindet. Bei Benzin wird dies durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Diese intermediären organischen Metallderivate haben bisher noch nicht isolirt werden können. Die Abscheidung der HCl erreicht Verf. nun ohne Anwendung von Wärme durch Herstellung des Vacuums in dem Reactions-

gefässe. Er verfährt folgendermassen: In ein durch Eis gekühltes Gefäss bringt man einen Ueberschuss von Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Aluminiumchlorid. Man stellt nun Vacuum in dem Apparate her und giesst tropfenweise 1 Mol. eines Säure- oder Alkohol-Chlorides, Bromides oder Jodides hinzu. Diese Methode hat den Vortheil, dass man bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten kann. Man vermeidet so alle secundären Reactionen des Aluminiumchlorides und besonders die Bildung von Harzen. Die Reactionen sind sehr energisch, man kann bisweilen in weniger als einer halben Stunde mit beträchtlichen Massen arbeiten. Verf. hat nach dieser Methode eine Menge von Kohlenwasserstoffen, Ketonen und Aldehyden dargestellt; die Ausbeuten sind selten unter 80 Proc. der theoretischen gewesen. Als Beispiel werden einige Derivate aus Toluol, Metaxylol und Paracymol beschrieben. (Bull. Soc. Chim. 1897. 3. sér. 17, 906.) γ

Bildung von Olefinen, Naphthenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.

Von C. Engler und Th. Lehmann.

In früheren Arbeiten⁵⁾ hatte Engler nachgewiesen, dass in den Druckdestillaten der Fettstoffe zahlreiche leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, darunter auch festes Paraffin und Schmieröle, enthalten sind. Die aus dem allgemeinen Verhalten jener Destillate abgeleitete Muthmaassung, dass sich auch Olefine, sowie wahrscheinlich Naphthene darin vorfinden, ist durch die vorliegende Untersuchung bestätigt worden. Auch liess sich die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoffen darthun. — Der Nachweis der Olefine erfolgte in der Hauptsache nach dem schon von Thorpe und Young benutzten, später von Heusler weiter ausgebildeten Verfahren. Die Gesamtmenge der Olefine in den leichten Theilen wurde zu ca. 37 Proc. ermittelt. Die Anwesenheit der Naphthene musste nach dem Vorgange Krämer's und Heusler's aus der Zusammensetzung bestimmt siedender Fractionen constatirt werden, aus denen durch vorherige kalte Behandlung mit Brom und Abdestilliren der flüchtigeren unangegriffenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf die Olefine, alsdann mit Schwefelsäure und mit Salpeterschwefelsäure, sowie des Restes der dabei gebildeten Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt waren. Dagegen konnten die Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, m-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol) mit Sicherheit nachgewiesen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2365.) β

Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.

Von C. Engler.

Verf. weist an der Hand eines reichen Versuchsmaterials zur Klärung der Frage der Bildung des Erdöls auf die Wichtigkeit der Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe hin. Diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisiren, zeigen dann auch schon bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur, nur in geringerem Maasse und sehr langsam, schwache Polymerisation. Dies führt zu der Annahme, dass die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit seit ihrer Entstehung vielfach von selbst polymerisirt haben, und dass wir deshalb auch in einem natürlichen Erdöle leicht siedende, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in erheblicher Menge nicht erwarten dürfen. Den Chemismus der Petroleumbildung fasst Verf. auf Grund seiner Resultate vorläufig folgendermassen kurz zusammen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulniss und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, theilweise vielleicht auch durch Ersteren allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Protopetroleums in specifisch schwerere und hochsiedende Schmieröle. Von Temperatur und Druck, denen das Erdöl bei seiner ersten Bildung, aber auch nachher noch ausgesetzt war, dürfte es in erster Reihe abzuleiten sein, ob viel oder wenig gesättigte oder ungesättigte, offenkettige oder cyclische Kohlenwasserstoffe sich bildeten, und damit dürfte sich auch die verschiedene Zusammensetzung unserer natürlichen Erdöle, ohne verschiedene Ausgangsstoffe annehmen zu müssen, erklären. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2358.) β

Ueber eine Verbindung der Titansäure mit Aepfelsäure.

Von G. Berg.

Aepfelsäure giebt für sich wie in ihren Salzen beim Zutropfen ihrer concentrirten Lösung zu möglichst neutralen Lösungen des Titanchlorids einen weissen, aus mikroskopisch kleinen, doppeltbrechenden Säulen bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung: $2\text{TiO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung ist recht beständig und ist wohl zu den wenigen beständigen complexen Säuren zu rechnen. Hierfür spricht besonders der Umstand, dass sie selbst beim Kochen mit Barytwasser nur sehr langsam zersetzt wird, während aus allen anderen Titanverbindungen durch dieses Reagens sofort Titansäure gefällt wird. In Wasser löst sich die Titansäure-Aepfel-

⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1888. 21, 1816; 1889. 22, 592; Chem.-Ztg. Repert. 1889. 13, 94.

säure-Verbindung, welche zweiwerthig ist, nur wenig, noch weniger in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen langsam, concentrirte Salzsäure schnell. Aetzalkalien lösen sofort unter Abscheidung von Titansäure. Trotz der geringen Löslichkeit der Verbindung in Wasser scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Titanchlorid mit einem Ueberschusse von äpfelsaurem Kalk nur $\frac{1}{3}$ der Titansäure aus. Zur Trennung der Titansäure von Zirkonerde oder Eisenoxyd eignet sich die Äpfelsäure nicht, da der mittelst derselben erhaltene Niederschlag auch Zirkonerde und Eisenoxyd enthält, wenn diese Oxyde in erheblicher Menge vorhanden sind. (Ztschr. anorgan. Chem. 1897. 15, 328.)

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Galaktose.

Von Lobry de Bruyn und W. van Ekenstein.

Wie schon früher bei der Glykose¹⁾ beobachtet wurde, erleidet auch Galaktose durch verdünnte Alkalien eine Umwandlung in andere, zum Theil noch nicht bekannte Zuckerarten. Operirt wurde von den Verf. in folgender Weise: Eine 20-proc. wässrige Galaktoselösung wird 3 Stunden mit 3 Proc. (vom Gewichte des Zuckers berechnet) Aetzkali auf 70° erhitzt, wobei sowohl eine Abnahme des optischen Drehungsvermögens als auch der Reduktionsfähigkeit eintritt. In dem Reactionsproducte sind noch ca. 50 Proc. Galaktose, ausserdem 3 neue Zucker, die Verf. Tagatose, Pseudotagatose und Galtose nennen, sowie Talose enthalten. Den hellbraunen neutralisirten Syrup behandelt man, nachdem die Galaktose grösstentheils durch Auskrystallisiren entfernt ist, mit Methylalkohol und Aceton. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben die 3 neuen Zucker neben etwas Galaktose als Syrup. Zur vollständigen Abscheidung der letzteren lässt man mit Hefe vergären und erhält dann beim Eindampfen des Gährückstandes ein krystallinisches Product, das mittelst Methylalkohol vom anhängenden Syrupe befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Dieser krystallinische Körper ist die Pseudotagatose. Die Tagatose kann aus der Methylalkohol-Mutterlauge, wenn auch sehr schwierig, krystallisirt erhalten werden und muss durch mindestens zehnmaliges Umkrystallisiren, d. h. bis das spezifische Drehungsvermögen und das Reduktionsvermögen constant bleiben, gereinigt werden. Beiden Tagatosen kommt die Formel $C_6H_{12}O_6$ zu, sie gehören zu den Ketosen, wie aus ihrer Rothfärbung mit Resorcin und Salzsäure, sowie aus ihrer leichten Zersetzbarkeit durch verdünnte Säuren hervorgeht. Tagatose schmilzt bei 124°, sie schmeckt süß, dreht polarisirtes Licht nach rechts, und es beträgt $[\alpha]_D$ einer 1-proc. Lösung = +1,0°, beim Erwärmen auf 60° ist jedoch $[\alpha]_D = -2,6°$. Hefe gegenüber ist Tagatose widerstandsfähig. Ihr Osazon ist mit dem Galaktosazon identisch, und hierdurch ist ihre Beziehung zur Galaktose und Talose festgestellt. Das Reduktionsvermögen der Tagatose Fehling'scher Lösung gegenüber ist etwas grösser als dasjenige der Galaktose. Durch verdünntes Alkali wird Tagatose wieder theilweise in Galaktose umgewandelt. Mit 2 Mol. Aceton liefert 1 Mol. Tagatose eine nicht krystallisirbare Verbindung. — Pseudotagatose kann in messbaren Krystallen, die bei 156° schmelzen, erhalten werden. Das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt = +33,4 bzw. +35° bei 17° und bleibt auch bei 60° constant. Der Zucker schmeckt süß und giebt mit Phenylhydrazin ein Osazon, welches sich vom Galaktosazon durch den Schmelzpunkt von 140°, sowie durch ein grösseres Löslichkeitsvermögen unterscheidet. Durch verdünnte Alkalien kann auch Pseudotagatose theilweise in Galaktose zurückverwandelt werden. Hefe vergäht den Zucker nur sehr langsam. Die dritte neue Zuckerart, die Galtose, gewinnt man am besten durch einstündiges Erhitzen der 20-proc. Galaktoselösung mit Bleihydroxyd, dessen Menge 10 Proc. vom angewandten Zucker beträgt. Neben etwas Talose entsteht grösstentheils Galtose. Aus der erhaltenen Galtoselösung wird das Blei zunächst mittelst Alkohol, die letzten Spuren durch Weinsäure gefällt; alsdann unterwirft man die Flüssigkeit der Gährung mit Hefe, wobei nur Galaktose zerstört wird. Aus dem Gährückstande lässt sich der grösste Theil Talose durch Naphthylhydrazin abscheiden, und man erhält schliesslich die Galtose als einen optisch inactiven Syrup, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 182° schmelzendes Osazon liefert. Galtose schmeckt kaum süß, ihr Reduktionsvermögen ist etwa halb so gross wie dasjenige der Galaktose. Mit Kalk bildet Galtose eine krystallisirte Verbindung. Nach der Analyse des Syrups, sowie des krystallisirten Osazons stimmt für den Zucker die Formel $C_6H_{12}O_6$ am besten. Nach seinem Verhalten gegen verdünnte Salzsäure muss Galtose als Ketose betrachtet werden. Auch eine Verbindung des Zuckers mit Aceton, und zwar aus gleichen Moleculen beider Körper bestehend, konnte als Syrup erhalten werden. Alkalien sind nicht im Stande, Galtose in andere Hexosen umzuwandeln; statt dieser bilden sich Säuren, und es ist wahrscheinlich, dass Galtose bei der Umwandlung der Galaktose in Säuren als Zwischenproduct auftritt. Der Verf. Versuche, aus Galaktose reine Talose zu erhalten, misslangen. Durch Behandlung des Galtose- und Talosegemisches mit Naphthylhydrazin oder 1,4-Nitrophenylhydrazin kann Talose wenigstens zum Theil als Hydrazon abgeschieden und der Zucker aus dem Hydrazon mittelst Benzaldehyd allerdings nur als Syrup erhalten werden, welcher

mit Phenylhydrazin Galaktosazon liefert, durch Alkalien theilweise wieder in Galaktose zurückverwandelt wird. Den Beweis hierfür haben Verf. dadurch erbracht, dass die syrupförmige Talose bei der Oxydation mit Salpetersäure nur nach Einwirkung von verd. Alkalien Schleimsäure liefert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. et de la Belge 1897. 16, 257.)

Ueber Glucose, Pseudo-Fructose und Fructose.

Von Lobry de Bruyn u. W. van Ekenstein.

Als Umwandlungsproduct der 3 Zuckerarten Glykose, Mannose und Fructose entstehen, wie Verf. bereits angedeutet²⁾ haben, ein, oder wahrscheinlicher zwei neue Zucker, Glucose und Pseudofructose, und zwar ist es hauptsächlich Fructose, welche unter Einwirkung von Bleihydroxyd Glucose liefert. Hiernach ist der Grund, dass Glykose durch Bleihydroxyd keine Fructose giebt, darin zu suchen, dass die sich bildende Fructose sofort in Glucose übergeführt wird. Am leichtesten gewinnt man Glucose aus Schering'scher Fructose durch Erwärmen mit 10 Proc. Bleihydroxyd. Nachdem das Blei in der bei der Galtosedarstellung beschriebenen Weise abgeschieden ist, unterwirft man die Flüssigkeit der Gährung mit Hefe und erhält dann die Glucose als beinahe farblosen Syrup, welcher der Galtose zum Verwechseln ähnlich ist. Wie diese hat auch Glucose Ketoncharakter und ist optisch inactiv; das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ist etwa halb so gross wie dasjenige der Glykose. Mit 1 Mol. Aceton verbindet sich Glucose zu einem nicht krystallisirbaren Körper. Von der Galtose unterscheidet sich Glucose durch ihr Osazon, welches bei 165° schmilzt und in Wasser leichter löslich ist als Galtosazon, ferner dadurch, dass sie mit Kalk keine krystallisirte Verbindung bildet. Nach der Analyse kommt der Glucose die Formel $C_6H_{12}O_6$ zu. Gegen Hefe ist Glucose widerstandsfähig, eine Eigenschaft, welche für die Technik von Bedeutung ist; denn auch bei der Zuckerfabrikation entsteht beim Erhitzen des Saftes mit einem nur geringen Ueberschusse von Kalk Glucose. Letztere ist in Folge dessen auch in der Melasse enthalten, und die Ausbeute an Alkohol muss bei der Gährung eine im Verhältnisse zur gefundenen Zuckermenge zu niedrige werden. In amerikanischer Melasse fanden die Verf. 4,8 Proc., in indischem Zuckersyrup ca. 1 Proc. Glucose. In Folge ihres Glucosegehaltes zeigen Rohrzucker-Melassen ein geringeres optisches Drehungsvermögen, als ihrem Invertzuckergehalte entspricht. In Melassen kann die Glucose in der Weise annähernd bestimmt werden, dass man die Lösung mit Hefe vollständig vergären lässt und im Gährückstande vor und nach der Zerstörung der Glucose nach Sieben-Dammüller das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ermittelt. Aus der Differenz findet man die Glucose, wenn man für diese eine halb so grosse Reduktionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung wie für Glykose in Berechnung zieht.

Pseudofructose, welche, ganz entsprechend wie die Tagatosen aus Galaktose, kaum bei der Einwirkung von Bleihydroxyd auf Glykose bzw. Mannose und Fructose entsteht, kann sich nur bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien auf diese Zuckerarten bilden, jedoch konnte sie noch nicht isolirt werden. Verf. schliessen ihre Existenz aus den Eigenschaften des Reactionsproductes, in welchem die Aldosen nach Zerstörung der Ketosen nach Sieben, die Glucose nach Vergährung der übrigen Zuckerarten bestimmt wurden. Hierbei betrug das Drehungsvermögen des Syrups nur ca. 64 Proc. des berechneten. Auch bei der Behandlung des Zuckergemisches mit Kalk fällt ausser Fructose die Pseudofructose aus, wie aus vergleichenden Untersuchungen mit dem Drehungsvermögen des aus Invertzucker dargestellten Kalkfructosats hervorgeht. Aus den pseudofructosehaltigen Syrupen konnte ein Osazon erhalten werden, das sich durch seinen Schmelzpunkt von 160° von dem Glykosazon unterscheidet. Versuche der Verf., bei welchen eine wässrige Fructoselösung 80 Stunden unter Anwendung von ausschliesslich Platingefässen gekocht wurde, zeigten, dass unter Einwirkung von Wasser allein keine Umwandlung der Zuckerarten eintritt bzw. dass die Umwandlungsproducte sofort in Säuren umgesetzt werden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1897. 16, 274.)

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die Amide der Benzoësäure, Phenyllessigsäure und der Phenylpropionsäure.

Von H. Taverne.

Lässt man auf Benzamid absolute Salpetersäure einwirken, wobei Temperaturerhöhung durch Kühlen vermieden wird, so entsteht ausschliesslich Metanitrobenzamid mit dem Schmelzpunkte 142°. Das Amid der Phenyllessigsäure liefert bei analoger Behandlung mit Salpetersäure das bei 191° schmelzende Paranitrophenylacetamid. Wird das Amid der Phenylpropionsäure in absoluter Salpetersäure gelöst und das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen, so scheidet sich das Paranitrophenylpropionamid, ein in Nadeln krystallisirender Körper, ab. Nach diesen Versuchen verhalten sich die Säureamide bei der Behandlung mit Salpetersäure analog wie die alkylirten Amide³⁾, d. h. es entsteht immer ein Derivat, welches eine Nitrogruppe im Kerne enthält. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1897. 16, 253.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 244.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 130.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 404.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin. Von E. Maass und R. Wolfenstein. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2189.)

Ueber Di- β -naphthochinonoxyd. Von H. Wichelhaus. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2199.)

Ueber Bismarckbraun. Von Rich. Möhlau und Ludwig Meyer. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2203.)

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone. Von D. Vorländer. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2261.)

Umlagerung von Sulfonsäuren. II. Von Eug. Bamberger und Jac. Kunz. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2274.)

Ueber aliphatische und alkylierte Hydroxylamine. Von Eug. Bamberger und Edm. Renaud. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2278.)

Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester. XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide. XVI. Die Bildung von Säureaniliden. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2303, 2310, 2315.)

Verwandlung von Nitrosylhydroxylaminen in untersalpêtre Säure. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2356.)

Ueber die „Phosphorylirung“ der Phenole. Von W. Autenrieth. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2369.)

4. Analytische Chemie.

Zur Trennung

und quantitativen Bestimmung von Blei, Kupfer und Arsen.

Von F. Jean.

Nach dem Verf. wird die salzsaure Lösung, welche das Blei, Kupfer und Arsen enthält, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Gemenge der Sulfide abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit einigen Tropfen conc. Eau de Javelle in der Wärme oxydirt. Ist die Lösung farblos geworden, so säuert man sie mit etwas Schwefelsäure an, erhitzt, um das überschüssige Chlor zu verjagen, zum Sieden und fügt nach dem Erkalten Alkohol hinzu. Das Bleisulfat wird abfiltrirt und gewogen. Durch Erhitzen wird hierauf im Filtrate von Bleisulfat der Alkohol entfernt und die Flüssigkeit mit soviel Ammoniak versetzt, dass das abgeschiedene arsensaure Kupfer in Lösung geht. In der ammoniakalischen Flüssigkeit bestimmt man das Kupfer durch Titration mit einer Schwefelammoniumlösung von bekanntem Gehalte, wobei als Indicator mit einer alkalischen Bleilösung befeuchtetes Filtrirpapier dient. Nach vollendeter Bestimmung des Kupfers wird die Flüssigkeit zur Abscheidung der letzten Spuren Kupfer mit Salzsäure angesäuert, das Schwefelkupfer abfiltrirt, das arsenhaltige Filtrat mit etwas chlorsaurem Kalium versetzt, auf 20 ccm eingedampft, alsdann mit Ammoniak neutralisirt, und nach Zusatz von 5 ccm Natriumacetatlösung mit Uranacetat in derselben Weise, wie es bei der Phosphorsäurebestimmung geschieht, titrirt. Die vom Verf. mitgetheilten Beleganalysen stimmen gut mit den angewendeten Mengen der Elemente überein. (Annal. Chim. anal. appliq. 1897. 2, 361.) *st*

Charakteristische Reaction des Baumwollsaamenöls.

Von Georges Halphen.

Vor einigen Jahren²⁾ hat Verf. darauf hingewiesen, dass die Zinksalze der flüssigen Fettsäuren des Baumwollsaamenöls in Schwefelkohlenstofflösung nach dem Verdampfen oder Destilliren des Lösungsmittels einen Rückstand von roth gefärbten Zinksalzen gaben. Hierbei spielt nun das Zinkoxyd gar keine Rolle, der Schwefelkohlenstoff allein genügt, um die Reaction hervorzurufen, wenn man ihn mit dem Oele schüttelt. Verf. schlägt jetzt auf Grund seiner Untersuchungen hierüber folgendes Verfahren vor: Man bringt in ein Reagensglas gleiche Volumina des zu untersuchenden Oeles, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, welcher 1 Proc. Schwefel in Lösung enthält (es ist rathsam, 1—3 ccm von jedem Reagens zu nehmen). Man taucht diese Röhre in siedendes Salzwasser, derart dass sie zur Hälfte oder zu $\frac{2}{3}$ hervorragt, und lässt sie so 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde. Nach Verlauf dieser Zeit beobachtet man die Färbung. Wenn eine solche in Roth oder Orange entsteht, ist die Anwesenheit von Baumwollsaamenöl erwiesen; im anderen Falle fügt man ca. 1 ccm Schwefelkohlenstoff mit 1 Proc. Schwefel hinzu und erhitzt 5—10 Minuten im Salzbad. Wenn die Reaction negativ ausfällt, setzt man von Neuem 1 ccm schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoffs hinzu und erhitzt noch 5 bis 10 Minuten. Das Baumwollsaamenöl allein geht bei dieser Behandlung in Roth über. (Journ. Pharm. Chim. 1897. 6. sér. 6, 390.) *y*

Zur Analyse des Cassiaöls.

Von J. O. Braithwaite.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Qualität des Cassiaöls in den einzelnen Flaschen derselben Sendung innerhalb weiter Grenzen verschieden ist, und dass man daher, um ein sicheres Urtheil zu haben, besondere Sorgfalt auf Erlangung eines Durchschnittsmusters verwenden muss. Da die Flaschen annähernd gleichen Inhalt haben, so genügt es für die Praxis, sämmtlichen Flaschen dasselbe Volumen Oel zu entnehmen und die einzelnen Muster zu mischen. Für die Analyse des

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1894. 18, 259; Journ. Pharm. Chim. 1894. 5. sér., 241.

Oels empfiehlt Verf. eine Modification der Herschsohn'schen Flasche; dieselbe besteht aus einer Flasche von 125 ccm Inhalt, deren Hals durch eine angeblasene, in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte 10 ccm-Bürette gebildet wird. Diese längere Scala gestattet eine bessere Verwendung der Flasche für andere Zwecke als zur Prüfung des Cassiaöls, beispielsweise zur Bestimmung von Phenolen in Oelen. Auch kann man wegen des längeren Halses die zur Einführung des Oeles in die Flasche benutzte Pipette in dem Halse hängen lassen, so dass sie eine Art Ventil bildet und Verlust durch Spritzen in Folge der heftigen Reaction beim Mischen von Oel und Natriumbisulfatlösung verhindert. Die Graduierung der Bürette erfolgt von oben nach unten; ist der untere Meniscus der nicht aldehydischen Flüssigkeit genau auf die 10 ccm-Marke eingestellt, so kann der freie Raum der Scala direct als Aldehyd abgelesen werden. (Nach eingesandt. Separat-Abdr. a. Pharm. Journ. 1897, 397.) *w*

Ueber den Nachweis der Carbaminsäure.

Von Pierre Nolf.

Zum Nachweise der Carbaminsäure hat Drechsel 2 Methoden angegeben, welche beide auf den Eigenschaften des Calciumsalzes beruhen. Verf. hat nun nachgewiesen, dass die Entstehung von Calciumcarbaminat in Drechsel's Experimenten nicht als die Folge einer besonderen Einwirkung von Ca(OH)_2 auf $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aufzufassen ist, denn bei dem Versuche des Verf. war das Ca(OH)_2 vor dem Zusatze von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ völlig in CaCl_2 übergeführt. Verf. suchte nun die Frage zu beantworten: Ist carbaminsaures Ammon in einer wässrigen Lösung von neutralem, kohlensaurem Ammon präformirt, oder ist zu seiner Bildung eine gewisse Menge freien Ammoniaks nothwendig, welches einen Theil des neutralen Salzes in Carbaminat überführt? Er fand, dass eine Lösung von reinem, neutralem Ammoniumcarbonat stets Carbaminat sofort nach der Entstehung des neutralen Salzes enthält, sei es, dass dieses durch Doppelzersetzung zwischen einem anderen Carbonat und einem Ammonsalz, oder durch Neutralisation des Bicarbonates entstanden ist. Die Thatsache, dass neutrales Ammoniumcarbonat in wässriger Lösung immer von Carbaminat begleitet wird, scheint dem Verf. von grosser Bedeutung für die Beurtheilung der physiologischen Verhältnisse der Carbaminsäure zu sein. Verf. hat dann versucht, ob die Krystallform des Calciumsalzes sich nicht zu einem sicheren und möglichst einfachen Nachweise der Carbaminsäure benutzen lässt, und fand, dass dies der Fall ist. Aus allen weiteren Untersuchungen geht hervor, dass wir jetzt keine Methode besitzen, um den Gehalt einer Flüssigkeit an Carbaminsäure zu bestimmen, wenn letztere in Form ihrer Ammoniaksalze vorhanden ist. Nur wenn die Säure als Kalkverbindung in der Flüssigkeit gelöst ist, kann sie bestimmt werden, und zwar durch directe Fällung mittelst Alkohols in der Kälte. — Dem Verf. scheint es, dass das Vorkommen von Ammoniumcarbaminat durch die allgemeinen Gesetze der Gleichgewichtszustände erläutert werden muss, und eine specielle physiologische Herkunft dieses Salzes ist ihm sehr fraglich. Es ist jetzt bewiesen, dass eine wässrige Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat Carbaminat enthält, dass durch Zusatz von Ammoniak und wahrscheinlich auch durch Temperaturerniedrigung die Menge des Carbaminates auf Kosten des Carbonates vergrößert wird, dass das Entgegengesetzte geschieht durch Temperaturerhöhung und Kohlensäurezufuhr. Dass freie Kohlensäure und freies Ammoniak in alkalischer wässriger Lösung sich immer zu carbaminsaurem Ammon binden, wie Drechsel behauptet, ist durchaus nicht bewiesen, denn eine wässrige Lösung von reinem Ammoniumbicarbonat reagirt schon alkalisch. Was in der Lösung entstehen wird, hängt von den Mengenverhältnissen und der Temperatur ab. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 505.) *w*

Elne neue Methode der

quantitativen Harnsäurebestimmung auf volumetrischem Wege.

Von J. W. Tunnicliffe und Otto Rosenheim.

Die Grundlage dieser neuen Bestimmungsmethode der Harnsäure bildet die Eigenschaft des Piperidins, sich im molecularen Verhältnisse mit Harnsäure zu einem löslichen Salze zu verbinden. Es ist hierdurch bei Anwendung einer Piperidinlösung von bekanntem Gehalte eine directe Titration der in Wasser aufgeschlemmten Harnsäure ermöglicht, indem der Sättigungspunkt angezeigt wird, sowohl durch den Eintritt klarer Lösung als auch das gleichzeitige Auftreten des durch die freie Piperidinlösung bewirkten Farbumschlages eines geeigneten Indicators. Die Methode ist sehr geeignet zur raschen Bestimmung der Harnsäure in Harnen, indem die nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden abgeschiedene Säure der directen Titration unterworfen wird. Die Verf. lassen zunächst den Beweis für die moleculare Vereinigung von Piperidin und Harnsäure folgen und geben dann die Herstellung der Piperidinlösung, wie folgt, an: Es ist am zweckmässigsten, $\frac{n}{10}$ -Piperidinlösung anzuwenden, da dann 1 ccm derselben bei einem Gehalte von 0,00425 g Piperidin eine Harnsäuremenge von 0,0084 g anzeigt. Man wägt ca. 4,2 g Piperidin auf 1 l ab und stellt den Titer der so erhaltenen Lösung durch Einstellen auf $\frac{n}{10}$ - (oder besser $\frac{n}{20}$ -) Salzsäure mit Phenolphthalein als Indicator. Obwohl die Löslichkeit des Piperidinurats bei 15° nach den Versuchen der Verf. 5,3 Proc. beträgt, so ist es doch zur raschen und genauen Erkennung des Sättigungspunktes unbedingt

rathsam, die zu titirende Flüssigkeit fast zum Sieden zu erhitzen. Eine Verflüchtigung der zugesetzten Piperidinlösung ist hierbei nicht zu befürchten, da unter diesen Umständen die Bildung des Urates momentan vor sich geht; das Ende der Titration ist bei einiger Uebung durch die bleibende Rothfärbung leicht zu erkennen. Als Indicator wird Phenolphthalein benutzt. Um die Harnsäure aus Harnen in titrirbarer Form zu erhalten, kann man sich irgend einer der bewährten Methoden zur Abscheidung derselben bedienen. Die Verf. benutzten sowohl das Verfahren von Ludwig-Salkowski, sowie Hopkin's Methode und empfehlen die letztere (Abscheidung der Säure als Ammoniumsalz und Zerlegung des letzteren mit Salzsäure) wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und Genauigkeit. Die aus der salzsauren Lösung auskristallisirte, auf einem kleinen Filter gesammelte Harnsäure muss natürlich von der anhängenden freien Salzsäure vollkommen befreit werden, doch genügen hierzu in den meisten Fällen schon 15 bis 20 ccm destillirtes Wasser. Das abfließende Waschwasser wird zweckmässig mit Congopapier auf die Abwesenheit von Salzsäure geprüft. Die ausgewaschene Harnsäure wird nach dem Durchstossen des Filters mit ca. 20—30 ccm heissem Wasser in ein geeignetes Kölbchen gespült, zum Sieden erhitzt und dann titirt. (Centralbl. Physiol. 1897. 11, 434.) ω

Nachweis von Curcuma im Rhabarberpulver.

Von A. Jaworowsky.

Etwa 1 g Rhabarberpulver schüttelt man einige Minuten mit 10 ccm Chloroform. Zum Filtrate fügt man das 15-fache Volumen Petroleumbenzin, schüttelt um und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile. Der eine derselben wird mit 2—3 ccm Schwefelsäure, der andere mit 1—1,5 ccm einer gesättigten Boraxlösung geschüttelt. — Liegt reines Rhabarberpulver vor, so hat der Chloroformauszug eine helle strohgelbe Farbe, welche nach dem Mischen desselben mit Benzin verschwindet. Beim Schütteln mit Schwefelsäure wird letztere hellbraun gefärbt, während die Mischung farblos bleibt. Das Schütteln des zweiten Theiles der Chloroform-Benzinmischung mit Boraxlösung bringt keine Veränderung hervor. — Ist jedoch Curcuma vorhanden, so zeigt der Chloroformauszug eine gelbbraunliche Farbe und eine grünliche Fluorescenz. Der Zusatz von Petroleumbenzin ruft einen gelben flockigen Niederschlag hervor, wobei die Flüssigkeit weder die gelbe Farbe, noch die Fluorescenz verliert. — Beim Schütteln mit Schwefelsäure färbt sich die Benzin-Chloroformmischung violett, während die Schwefelsäure eine fuchsinrothe Farbe annimmt, die rasch in Rothbraun und dann in Gelbbraun übergeht. — Beim Schütteln mit Boraxlösung färbt sich diese violett, während die Benzin-Chloroformmischung unverändert bleibt. Diese Curcuma-Reaktionen sind so empfindlich, dass ein Zusatz von Curcuma zum Rhabarber dadurch sicher nachgewiesen werden kann. (Pharm. Ztschr. Russl. 1897. 36, 543.) s

6. Agricultur-Chemie.

Sind die im Moor vorhandenen, durch starke Säuren nicht extrahirbaren Phosphor- und Schwefelverbindungen bereits in den moorbildenden Pflanzen vorhanden?

Von M. Schmöger.

Bei den früheren Untersuchungen des Verf. fehlt noch der bestimmte Nachweis, dass die moorbildenden Pflanzen erstlich direct an starke Salzsäure wesentlich mehr Phosphorsäure und Schwefelsäure abgeben, als nachdem sie verascht sind, und zweitens, dass das Dämpfen auch bei ihnen die extrahirbaren Mengen Phosphorsäure und Schwefelsäure in ähnlicher Weise vermehrt, wie beim Moor. Verf. hat die in dieser Richtung noch nöthigen Versuche ausgeführt, und zwar mit positivem Resultate. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Analysenresultaten geht hervor, dass erstens in der That bei directer Extraction des Grases wesentlich weniger Phosphorsäure und Schwefelsäure in Lösung geht als nach dem Veraschen, und dass zweitens in der That nach dem Dämpfen mehr Phosphorsäure, Schwefelsäure (und Stickstoff) gelöst wird als aus der ungedämpften Substanz. Von der Phosphorsäure aus dem Moorgrase wurde durch Salzsäure gelöst: direct 0,130 Proc., nach dem Dämpfen 0,228 Proc. und nach dem Veraschen 0,267 Proc., also Zahlen, die denen, wie sie beim Moor erhalten wurden, vollständig gleichen. Verf. nimmt daher an, dass die schwer extrahirbare Phosphorsäure (bzw. der Phosphor) des Moores bereits in der Pflanze in der schwer löslichen Form (also wahrscheinlich als phosphorhaltige Proteinkörper) vorhanden ist. Der Gehalt des Moorgrases an Schwefelsäure, bzw. Schwefel und Stickstoff, lässt sich nicht gut auf den Gehalt des Moores an diesen Bestandtheilen reduciren; für die Schwefelsäure kommt noch in Betracht, dass die Moorbildung von Reductionsvorgängen begleitet ist. Beim Grase wie beim Moore ist die durch Salzsäure extrahirbare Menge Schwefelsäure (und Stickstoff) durch das Dämpfen nicht unwesentlich vermehrt, aber aus der veraschten Substanz wird noch wesentlich mehr Schwefelsäure extrahirt als aus der gedämpften. Durch weitere Versuche ist festzustellen, welche Verbindungen der Pflanze es sind, die den schwer löslichen Schwefel und Phosphor enthalten. (Landw. Jahrb. 1897. 26, 549.) ω

Beiträge zur rationellen Ernährung der Kühe. Von Oscar Hagemann. (Landw. Jahrb. 1897. 26, 555.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Darstellung von Jodkaliumpillen.

Von Bultot.

Zur Anfertigung von Jodkaliumpillen verwendet Verf. für jede Pille: 0,20 g Jodkalium, 0,05 g Weizenstärke, 0,02 g Dextrin und Sirupus simplex q. s. Er zieht das Dextrin dem arabischen Gummi vor, weil es nicht, wie letzteres, sauer reagirt. Die Pillen werden schnell getrocknet, in Talk geglättet und im Dunkeln aufbewahrt. Sie bleiben weiss und lösen sich, obwohl sie hart sind, in weniger als 2 Stunden in destillirtem Wasser. (Répert. Pharm. 1897. 3. sér. 9, 487.) ω

Das Verdauungsvermögen des Pepsins in Gegenwart von Alkohol.

Von C. Symes.

Verf. hat bereits früher die inzwischen auch von anderer Seite bestätigte Wahrnehmung gemacht, dass die Activität des Pepsins durch die Gegenwart von Alkohol verringert wird und zwar in einem der Menge des letzteren entsprechenden Verhältnisse. Aus diesem Grunde verwarf er den Wein als Vehikel für die Verabreichung des Pepsins. Weitere in Glasflaschen ausgeführte Versuche zeigten wieder den stark hindernden Einfluss des Alkohols auf die Lösung des coagulirten Eiweiss; bei Ersatz der Flaschen durch feuchte thierische Membranen ergab sich aber das überraschende Resultat, dass der in der Flüssigkeit vorhandene Alkohol schnell durch die Membran diffundirte und das Pepsin mit derselben Energie zu wirken begann, wie in den keinen Alkohol enthaltenden Behältern, so dass nach Ablauf von etwa 2 Stunden keine wesentliche Differenz im Gewichte des nicht gelösten Albumins vorhanden war. Hieraus folgt, dass Wein doch zur Herstellung einer Pepsinlösung für medicinische Zwecke verwendbar ist, da letztere im Magen sicher bald Wirkung zeigen wird. Zur Herstellung von Labessenz kann rectificirter Spiritus als Präservierungsmittel benutzt werden, da derselbe beim Erwärmen des mit hinreichend Milch versetzten Präparates schnell verdampft. Auch eine Lösung von frisch bereitetem ungetrockneten Pepsin in verdünntem Glycerin, dem man 10 Proc. rectificirten Spiritus zugefügt hat, bildet nach dem Verf. ein vorzügliches medicinisches Präparat. (Pharm. Journ 1897, 398.) ω

Umbelliferenfrüchte.

Von A. Tschirch.

Verf. hatte gefunden, dass bei den Früchten von Anis und Fenchel die Breite und Länge der inneren Epidermis der Fruchtschale, der sog. Querzellen und das Verhältniss der Breite der Querzellen zur Breite der Oelstriemen ein gutes Unterscheidungsmittel bilden. Bei der eingehenden Prüfung einer grösseren Zahl von officinellen und mit officinellen leicht zu verwechselnden Umbelliferenfrüchten hat sich nun ergeben, dass diese Verhältnisse zwar im Allgemeinen sich in gewissen Grenzen halten, im Einzelnen jedoch so variiren, dass sie zur Diagnose benutzt werden können. In einer ausführlichen Tabelle giebt Verf. die von ihm in Gemeinschaft mit Westling gefundenen Resultate wieder. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1897. 35, 497.) s

Ueber eine Sarsaparilla. Von C. Hartwich. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1897. 35, 501.)

Lignum Aloës und Linalölholz. Von J. Moeller. (Pharm. Post 1897. 30, 555.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber einen stickstoffhaltigen

Bestandtheil der Keimpflanzen von Ricinus communis.

Von E. Schulze.

Es ist Verf. gelungen, aus den etiolirten Keimpflanzen von Ricinus communis durch Behandlung mit 95-proc. Weingeist etc. eine Stickstoffverbindung zu isoliren, die er bis jetzt mit keinem schon bekannten Körper zu identificiren vermochte, und die er Ricidin nennt. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser; sie löst sich auch in kochendem verdünnten oder absoluten Alkohol. Aus der wässrigen, wie aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. ca. 193°; die Analyse stimmte auf die Formel $C_{15}H_{13}N_3O_3$. Das Ricidin wird in wässriger Lösung weder durch Mercurinitrat und Mercurichlorid noch durch Silbernitrat gefällt; mit Phosphorwolframsäure giebt es nur unter Zusatz von HCl einen Niederschlag. Gegen Säuren scheint es sehr widerstandsfähig zu sein. Wenn man Ricidin kurze Zeit mit conc. Salpetersäure erhitzt und die mit Wasser verdünnte Lösung sodann eindunstet, so bleibt ein gelb gefärbter Rückstand. Bringt man auf denselben einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so färbt er sich im Umkreis des Tropfens nach kurzer Zeit roth mit einem Stich ins Violette; setzt man nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit Wasser zu, so bildet sich, während eine ungefärbte Substanz ungelöst bleibt, eine purpurrothe Lösung, deren Färbung grosse Beständigkeit zeigt. Diese Erscheinungen erinnern an die Reaction der Harnsäure und des von Ritthausen entdeckten Convicins; doch ist von letzterem das Ricidin leicht zu unterscheiden durch seine Löslichkeit in heissem absoluten Alkohol

und seine Nichtfällbarkeit durch Mercurinitrat, es besitzt auch eine ganz andere Elementarzusammensetzung. Erwärmt man Ricidin mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so tritt Blausäuregeruch auf. Das Ricidin findet sich in den Ricinuskeimpflanzen in beträchtlicher Menge. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2197.) β

Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten.

Von A. Wróblewski.

Die Angaben Lintner's u. A., dass Diastase im ca. 50-proc. Alkohol löslich, im ca. 65-proc. aber nicht löslich ist, nicht dialysirt und durch Ammonsulfat ausgesalzen wird, benutzte Verf. bei der Darstellung der Diastase. Fein geschrotetes Malz wurde mit 68 proc. Alkohol (2 l auf 1 kg Malz) ausgezogen, der Auszug entfernt und der ausgepresste Rückstand zweimal mit 45-proc. Alkohol (2 l auf 1 kg Malz) extrahirt. Die Auszüge wurden mit soviel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit ca. 70 Proc. Alkohol enthielt; die Fällung wurde abfiltrirt, in 45-proc. Weingeist gelöst und nochmals gefällt, dann in wenig Wasser gelöst, mit Magnesiumsulfat ausgesalzen, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction in der äusseren Flüssigkeit dialysirt und schliesslich mit absolutem Alkohol und Aether ausgefällt. Das so erhaltene Präparat war in Wasser fast vollständig löslich, wirkte stark diastatisch und gab mit Jod keine Färbung; es gab die Eiweissreactionen mit Ausnahme der Biuretreaction. Die Lösung des Präparates wurde mit Jodquecksilberjodkalium und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand. Das Filtrat gab mit Alkohol einen starken Niederschlag. Derselbe bestand aus einem dextrinartigen Kohlenhydrat, welches demnach durch Magnesiumsulfat mit ausgefällt wurde; es besass keine diastatische Wirkung. Die durch Inversion desselben entstehende Zuckerart wurde durch ihr Osazon (Schmelzp. ca. 153°) und ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +102,4^\circ$ als Arabinose erkannt. Demnach ist das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten constatirt. (Von Interesse ist, dass hier ein lösliches Pentosan vorliegt, während man bisher doch die Pentosen nur aus den Spaltungsproducten der unlöslichen Kohlenhydrate isolirt hat.) — Da nun dieses Kohlenhydrat nicht diastatisch wirksam war, so musste die wirksame Substanz sich in dem durch das Brücke'sche Reagens erzeugten Niederschlage befinden, was auch experimentell nachgewiesen wurde. Aus dem ganzen Verhalten dieses Stoffes bei seinen Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schlusse, dass Diastase ein Proteinstoff ist, dass ferner Enzyme den Eiweissstoffen ähnlich sind, zur Klasse der albuminoiden Substanzen, und zwar als eine besondere Unterklasse gehören. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2289.) β

Ueber die stickstofffreien Extractstoffe der Pflanzensubstanzen und besonders der Futtermittel.

Von B. Tollens.

Verf. giebt zunächst eine Uebersicht der in den „stickstofffreien Extractstoffen“ vorhandenen Substanzen und geht dann zu einer näheren Betrachtung der gemengten Natur der stickstofffreien Extractstoffe über. Weiter bespricht er die Unsicherheiten der Zahlen der stickstofffreien Extractstoffe, sowie den Einfluss von Unsicherheiten der Rohfaserbestimmung auf die Procentzahlen der „stickstofffreien Extractstoffe“ und endlich das Verhalten von Rohfaser und stickstofffreien Extractstoffen im Thierkörper. Aus diesen Auseinandersetzungen folgt, dass die „Weender-Methode“ der Untersuchung der Futtermittel nicht als sog. exacte Methode aufzufassen ist, denn die Stoffe, welche mittelst dieser Methode abgeschieden werden, sind erstens keine chemisch definirbaren Stoffe bestimmter Zusammensetzung, sondern Gemenge verschiedenster Art; zweitens aber erlauben die Operationen der „Weender-Methode“ nicht einmal die exacte Trennung der betreffenden Gemenge von einander. Es sind die „stickstofffreien Extractstoffe“ ein complicirtes Gemenge von vielen verschiedenen Substanzen, in welchen die Kohlenhydrate meistens vorherrschen, und die Trennung der „stickstofffreien Extractstoffe“ von der ebenfalls gemengten „Rohfaser“ ist recht unvollständig. Trotz aller dieser Mängel hat die Weender-Methode der Wissenschaft und der Praxis der Ernährung von Menschen und Thieren grosse Dienste geleistet, und man möge sie auch in Zukunft anwenden so lange, bis eine bessere Methode gefunden wird. — Es hat sich bei den mühsamen Fütterungs- und Ausnutzungsversuchen von Henneberg und Stohmann u. A. erwiesen, dass der Antheil der Rohfaser des Futters, welcher in den Excrementen nicht wieder erscheint, der also verdaut ist, annähernd mit dem unverdaut bleibenden Antheile der „stickstofffreien Extractstoffe“ übereinstimmt. Somit sind die in der „Weender-Methode“ gefundenen Procentzahlen der „stickstofffreien Extractstoffe“ annähernd gleich der Summe dessen, was sich bei der Verdauung von den stickstofffreien Stoffen (Rohfaser und Extractstoffe) überhaupt löst, und folglich sind „stickstofffreie Extractstoffe“ der Weender-Methode gleich der verdaulichen Rohfaser + verdaulichen stickstofffreien Extractstoffen. Man kann nach dem Verf. noch weiter gehen und die Zahlen der „stickstofffreien Extractstoffe“ mit denen der „Wasserextractstoffe“ (nach Henneberg

und Stohmann) combiniren. Die Wasserextractprocente stimmen annähernd mit dem vom Thiere verdauten Antheile der „stickstofffreien Extractstoffe“ überein, und hieraus folgt, dass, wenn man die Wasserextractprocente von den Zahlen für stickstofffreie Extractstoffe abzieht, man den unverdaut bleibenden Theil der stickstofffreien Extractstoffe als Rest erhält. Ferner beträgt der unverdaut bleibende Theil der stickstofffreien Extractstoffe annähernd ebenso viel wie der verdaut werdende Antheil der Rohfaser, und somit bekommt man durch Abzug der Wasserextractprocente von den Procenten der stickstofffreien Extractstoffe die Zahl für „verdauliche Cellulose“. (Journ. Landwirthsch. 1897. 45, 295.) ω

Zur Ermittlung der Wirkung verschiedener Kraftfuttermittel auf die Milchergiebigkeit der Kühe.

Von Prof. Ramm.

Verf. prüfte 18 verschiedene Kraftfuttermittel bezüglich ihrer Wirkung auf die Milchsecretion. Die Versuche beschränken sich auf die Feststellung des Gehaltes des verabreichten Futters und die Ermittlung der Leistung nach Milch-Trockensubstanz- und Fettmenge und Fettgehalt der producirten Milch. Es hat sich bei diesen Versuchen herausgestellt, dass jedes Kraftfutter eine eigenartige Wirkung auf die Milchsecretion ausübt, dass aber diese Wirkung sehr von der individuellen Anlage der Thiere abhängig ist. Dem zu Folge haben sich einzelne Futtermittel in ihrer Wirkung als absolut günstig, andere als absolut ungünstig auf die Milchsecretion erwiesen; eine dritte Kategorie von Futtermitteln verhält sich mehr oder weniger indifferent. Entschieden günstig wirkten ein Gemisch von Rübenmelasse und Palmkernkuchen im Verhältnis 1:1; bezüglich der Fett- und Trockensubstanzprocente, sowie der Fettmenge stand es an erster Stelle, bezüglich der Trockensubstanzmenge an zweiter, bezüglich der Milchmenge an vierter Stelle. Nur hinsichtlich der Körpergewichtszunahme verhält es sich ungünstig. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Erscheinung mit der durch Hagemann bei Fütterung von Melasse festgestellten übermässigen Harnabsonderung zusammenhängt. — Gerstenschrot zeichnet sich durch besonders günstige Wirkung auf die Milch- und Trockensubstanzmenge aus. Auch der proc. Gehalt der Milch- und Trockensubstanz ist befriedigend, dagegen ist auch hier die Zunahme des Körpergewichtes unzulänglich. Bei Malzkeimen tritt die Milchmenge etwas zurück, aber sonst wirkten dieselben sehr günstig. — Leinmehl bewirkte eine grosse Körpergewichtszunahme, grosse Milch-, Fett- und Trockensubstanzmenge, aber der proc. Gehalt an den beiden letzteren Bestandtheilen ist nicht hervorragend. — Weizenkleie zeigt in allen Punkten etwas über mittlere Verhältnisse. Haferschrot verhält sich ähnlich, nur ist hier der procentische Gehalt an Fett und Trockensubstanz nicht ganz befriedigend. Entschieden ungünstig auf die Milchsecretion wirkten: 1. Cocoskuchen. Fast in allen Punkten stellten sich die Resultate ausserordentlich ungünstig; es ist allerdings zu beachten, dass die Thiere nur die Hälfte aufnahmen von dem, was versuchsplanmässig hätte verzehrt werden sollen. 2. Mohnkuchen. Dieselben rangiren hinsichtlich des Fettes und der Trockensubstanz an letzter Stelle, nur bezüglich des Körpergewichtes liegen die Dinge etwas günstiger. 3. Sonnenblumenkuchen hat zwar keine extrem ungünstige, aber durchgehends unbefriedigende Resultate geliefert. 4. Beim Erdnussmehl ist besonders ungünstig der procentische Gehalt an Fett und Trockensubstanz, während die Milchmenge nur wenig unter Mittel steht. Auch beim (5.) Baumwollsaatmehl finden sich unbefriedigende Fett- und Trockensubstanzprocente, ausserdem sind bei zwei Versuchsthieren leichte Eutererkrankungen aufgetreten. 6. Roggenkleie. Hier sind namentlich die Mengenverhältnisse unzulänglich, während die procentischen Gehalte eher befriedigen. Zu beachten ist auch hier, dass nicht das ganze berechnete Quantum verfüttert werden konnte. Als indifferent bezüglich ihrer Wirkung auf die Milchergiebigkeit müssen die folgenden Futtermittel bezeichnet werden: die Rübsenkuchen, das Weizenschrot, das Roggenschrot, die Palmkernkuchen und Trockenreber. (Landw. Jahrb. 1897. 26, 693.) ω

Ueber die Wirkung verschiedener Melassepräparate auf die Milchsecretion.

Von Prof. Ramm.

Es wurden von den Versuchsthieren 8 kg Melasse und Melassepräparate pro 1000 kg Lebendgewicht verzehrt. — Die Torfmelasse bewirkte bei einer, die Palmkernmelasse bei zwei Kühen leichte Blähungen, verbunden mit Zittern und Fiebererscheinungen. Bei Verabreichung der Melassepräparate gingen die Körpergewichte der Versuchsthier vorübergehend um Weniges zurück, nur bei der Verfütterung von Melasseschnitzel lag eine sehr beträchtliche Gewichtszunahme vor. Die Melasse hat eine entschiedene Erhöhung des procentischen Fettgehaltes gegenüber dem Gerstenfuttermehl bewirkt. Die Melasserationen haben durchschnittlich 85, 87 und 86 Proc. der von dem Gerstenfuttermehl erzeugten Milch-, Fett- und Trockensubstanzmenge producirt. Von den Melassepräparaten standen bezüglich der Wirkung auf die Milchproduction die Melasseschnitzel an erster Stelle, fast ebenso viel leistete die flüssige Melasse, während die drei übrigen Melassepräparate, Torfmelasse, Palmkernmelasse, Melassepülpe, bezüglich ihrer Wirkung unter sich fast gleich, aber mit der ersteren verglichen,

nicht unerheblich niedriger standen. Die flüssige Melasse hat, verglichen mit dem Gerstenmehle, bei Weitem das beste pecuniäre Ergebniss geliefert; an zweiter Stelle folgen, unter sich fast gleichstehend, Torfmelasse und Melasseschnitzel, an dritter Stelle schliesst sich die Palmkernmelasse an, während die Melassepülpe, von der das berechnete Quantum kaum zur Hälfte gefressen wurde, nach dieser Richtung ausser Concurrenz bleibt. Eine gegebene Menge Zucker vermochte in Form von Rohrzucker nicht dieselbe Futterwirkung auszuüben, wie in Form von Melasse. Der hohe Effect der Melasse in Beziehung auf die Milchproduction scheint also z. Th. auf dem Salzgehalt derselben zu beruhen. Indessen haben die zum Ersatze gewählten Salzlösungen die Melassesalze in dieser Beziehung nicht zu ersetzen vermocht. Der procentische Zuckergehalt der Milch wurde durch die Fütterung nicht berührt. Der durchschnittliche Zuckergehalt der Milch einzelner Kühe zeigte Differenzen, die im Maximum 0,44 Proc. betragen. Die bei der Melassefütterung erhaltenen Molkereiprodukte zeigten sich als in jeder Beziehung vollwerthig. (Landw. Jahrb. 1897. 26, 732.) ω

Ist das Nuclein eine Quelle der Kohlenhydrate?

Von de Renzi und Reale.

Nach Kossel entstehen bei Behandlung des Nucleins mit einer verdünnten Säure Kohlenhydrate. Um zu ermitteln, ob diese Zersetzung auch in den Geweben stattfindet, haben die Verf. Diabetikern, welche in Folge geeigneter Behandlung keine Glykoseabsonderung mehr hatten, Nucleinsäure, Nuclein und Thymus eingegeben. Es zeigte sich nicht nur vermehrte Ausscheidung von Harnsäure, sondern es trat auch die Glykosurie von Neuem auf, wonach das Nuclein als eine Quelle der Kohlenhydrate im Organismus zu betrachten ist. (La Semaine médicale 1897. 17, 405.) ω

Die Assimilation des Eisens.

Von Emil Häusermann.

Die Frage, ob die kleinen Eisenmengen, die man Menschen eingeben darf, ohne Verdauungsstörungen hervorzurufen, resorbirt werden, ist immer noch eine offene, namentlich ist noch nicht bewiesen, dass auch eine Assimilation des Eisens stattfindet, eine Bildung von Hämoglobin aus dem zugeführten anorganischen Eisen. Die Versuche des Verf. an Ratten zeigten, dass die Thiere vielleicht einen Theil des zugeführten Eisens resorbirt; dasselbe wurde aber nicht zur Bildung von Hämoglobin verwendet, sondern muss in anderer Form in den Organen aufgespeichert worden sein. Wenn diese Aufnahme und Aufspeicherung des Eisens bei den früheren Versuchen nicht hervortrat, so lag dies vielleicht daran, dass die Versuche nicht so lange fortgesetzt wurden. Es könnte sein, dass durch die lange fortgesetzte Einwirkung des Eisens der Widerstand des Darmes herabgesetzt wird und das Eisen hindurchtritt. Auch die Versuche mit Kaninchen zeigten nicht klar, ob diese Thiere Eisen assimilirt haben; klar und deutlich zeigen diese Versuche nur, dass die Eisenverbindungen der eisenreichen, z. B. chlorophyllreichen Nahrungsmittel, genügend Eisen zur Hämoglobinbildung liefern können. Man muss als sicher annehmen, dass das medicamentös zugeführte Eisen der Eisenthiere die Anämie derselben nicht zu beseitigen im Stande war. Die Versuche am Hunde liessen die Frage ebenfalls unentschieden, sie zeigen, ein wie geringer Eisengehalt der Nahrung genügt, die normale Hämoglobinmenge zu assimiliren, wenn nur die Nahrungsaufnahme eine reichliche ist. Die Frage, ob das zugeführte Eisen zur Hämoglobinbildung verwertet wird, hat für die Praxis gar keine Bedeutung, weil alle Versuche des Verf. an Ratten, Kaninchen und Hunden übereinstimmend ergaben, dass die Thiere ausser ihrer normalen eisenreichen Nahrung wenigstens ebenso viel, ja noch mehr Hämoglobin assimiliren, als aus einer eisenarmen Nahrung mit einem künstlichen Zusatze von anorganischem Eisen. Wenn also ein Anämischer normal genährt wird, so liegt in keinem Falle ein Grund vor, aus der Apotheke noch Eisen zu beziehen und dieser Nahrung hinzuzufügen als Material zur Hämoglobinbildung. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 555.) ω

Ueber die Uroprotsäure, einen neuen Bestandtheil des Harnes.

Von Max Cloetta.

Aus dem Niederschlage, der in eingengtem Harn, besonders von Hunden, durch Alkohol erzeugt wird, lässt sich eine eigenartige Säure isoliren, die als ein Abkömmling der Eiweissstoffe zu betrachten und deshalb als Uroprotsäure bezeichnet ist. Die Isolirung erfolgte in Form des in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Baryumsalzes, das allerdings nur mühsam von beigemengtem Indican zu befreien ist. Die Säure enthält Stickstoff und Schwefel. Beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung tritt schwache Reduction ein, die geringer ist, wenn vorher mit verdünnter Salzsäure erhitzt wurde, also wohl nicht auf Glykosidnatur der Substanz zurückzuführen ist. Beim Kochen mit der verdünnten Säure färbt sich die Lösung gelb, orange, zuletzt bräunlich-orange, ganz den Nüancen des Harnfarbstoffes entsprechend. Wird längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt, dann neutralisirt und mit Kupferacetat erwärmt, so entsteht eine Verbindung von Kupfer mit einer schwarzen Masse, als Uromelanin aufzufassen. Die Analysen des Ba-Salzes, die bei verschiedenen Präparaten kleine Abweichungen

zeigen, die auch durch Annahme verschiedenen Wassergehaltes nicht vollständig aufgeklärt werden, weisen auf die Zusammensetzung $C_{66}H_{116}N_{20}SO_{54} + nH_2O$ für die freie Säure hin. Als Zersetzungsproducte beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure treten neben dem erwähnten Uromelanin, dessen Kupferverbindung wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{57}H_{69}Cu_3N_{15}SO_{34}$ hat, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak auf. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1897. 40, 29.) ω

Ueber die im Harn vorkommenden Zuckerarten.

Von Bretet.

Verf. constatirt, dass im Harn von Diabetikern gleichzeitig Glukose, Lävulose und Saccharose vorkommen können. In einem Harn, der nur Glukose enthält, lässt sich letztere leicht mittelst Fehling'scher Lösung bestimmen; der Niederschlag hat Cohäsion, setzt sich schnell ab, wenn man das Sieden der Flüssigkeit unterbricht, und die Flüssigkeit klärt sich. Enthält dagegen der Harn Saccharose und besonders Lävulose, so erhält man ockergelbe oder röthliche Niederschläge ohne Cohäsion, welche suspendirt bleiben und die Erkennung des Endpunktes der Reaction sehr erschweren. Tritt diese Erscheinung auf, so kann man auf das Vorkommen eines von Glukose verschiedenen Zuckers im Harn rechnen. (Répert. Pharm. 1897. 3. sér. 9, 481.) ω

Zur quantitativen Analyse des Blutes.

Von Emil Abderhalden.

Da bisher keine Gesamtanalysen des Blutes vorliegen, stellte sich Verf. die Aufgabe, die Analyse einiger Blutarten durchzuführen, und zwar untersuchte er zuerst Rinder- und Pferdeblut. Die ausführlichen Analysenresultate sind in Tabellen zusammengestellt. Aus den Untersuchungen geht scheinbar hervor, dass das Blut ein- und derselben Species eine constante Zusammensetzung hat, während das Blut verschiedener Thierarten grosse Unterschiede aufweist. Sehr zu beachten ist, dass die von G. Bunge gemachte Beobachtung, dass man beim Pferdeblut aus dem Natrongehalt das Verhältniss von Serum und Blutkörperchen im Gesamtblut berechnen könne, durch die obige Analyse bestätigt wird. Verf. fand ferner, dass nach der Subtraction aller durch die Analyse gefundenen Bestandtheile von der gewogenen Trockensubstanz ein Rest übrig bleibt. Es sind demselben somit bei der Analyse noch verschiedene Stoffe — wahrscheinlich zum grössten Theile Harnstoff und Fettsäuren — entgangen. Er hofft, dieselben später an grösseren Blutmengen bestimmen zu können. (Ztschr. physiol. Chem. 1897. 23, 521.) ω

Zur gleichzeitigen

Verordnung von Calomel mit Chloriden und Säuren.

Von Jovane.

Verf. tritt der Annahme entgegen, dass das Calomel in Berührung mit Chloriden, Mineral- und organischen Säuren, sowie albuminoiden Stoffen in Sublimat umgewandelt werde. Durch den Versuch im Reagirglas, sowie durch Versuche an Hunden hat er sich vom Gegentheil überzeugt. Auch gab er 60 Kindern Calomel mit Limonade, welche Salzsäure, Citronensäure oder Weinsäure enthielt, sowie mit salzhaltiger Fleischbrühe, Orangensaft, Milch etc., ohne jemals die geringste Störung beobachtet zu haben. (La Semaine médicale 1897. 17, 405.) ω

Ueber die physiologische Glykosurie.

Von Pittarelli.

Auf Grund der Arbeiten Wedenski's hält man in Deutschland das Vorhandensein der physiologischen Glykosurie für erwiesen. Verf. hält indess diese Arbeiten nicht für frei von Irrthümern und betont, dass man, um zuverlässige Resultate zu gewinnen, jede ammoniakalische Substanz aus dem Harn eliminiren muss. Dies gelingt mittelst des ureometrischen Verfahrens Liebig's. Prüft man dann auf Glykose mittelst Fehling'scher Lösung, so kommt man zu dem Ergebnisse, dass die physiologische Glykosurie nicht existirt: der Harn gesunder Menschen enthält oft Substanzen, welche Fehling'sche Lösung reduciren und die allgemeinen Reactionen der Kohlenhydrate zeigen, wobei man aber keineswegs behaupten kann, dass es sich um Glykose handelt. (La Semaine médicale 1897. 17, 405.) ω

Therapeutische Anwendungen niedriger Temperaturen.

Von Cordes.

Aus Versuchen, welche Verf. gemeinsam mit Chossat anstellte, ergibt sich, dass unter dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen beim Menschen und bei Thieren die celluläre Ernährung mächtig gesteigert wird. Verf. schliesst hieraus, dass die Kältetherapie solche Krankheiten günstig beeinflussen muss, welche, wie die Chlorose, Anämie, Neurasthenie, Fettleibigkeit etc., durch eine Stockung der Ernährung charakterisirt sind. (La Semaine médicale 1897. 17, 395.) ω

Behandlung chirurgischer Tuberkulose mit Euphorbiumharz.

Von Pénieres.

Verf. hat in wiederholten Fällen Haut-, Knochen- und Gelenktuberkulose durch Injection von Euphorbiumharz geheilt. Das Harz wird mit glycerinhaltigem destillirtem Wasser in solcher Menge emulsionirt, dass 1 ccm der erhaltenen Flüssigkeit genau $\frac{1}{4}$ mg Euphorbium enthält. Man injicirt 1 ccm dieser Lösung und wiederholt die Einspritzung alle 8 Tage, mitunter

auch nur alle 14 Tage, denn die Injectionen sind ziemlich schmerzhaft und bewirken eine Anschwellung, welche erst nach einigen Tagen verschwindet. (La Semaine médicale 1897. 17, 411.) w

Versuche zur Immunisirung gegen Alkaloide.

Von Gioffredi.

Verf. stellte mit Atropin, Cocain und Morphin Versuche an Hunden an, um zu sehen, ob bezüglich der Alkaloide eine Immunisirung zu erreichen ist. Nur beim Morphin zeigte sich, dass das Thier an eine über die tödtliche Dosis hinausgehende Menge gewöhnt werden kann. In dem Blutserum des so behandelten Thieres findet sich dann ein Antitoxin, welches die toxische Wirkung der doppelten Menge der im Minimum tödtlichen Gabe Morphin zu neutralisiren vermag. Im Blutserum eines nicht morphinisirten Thieres wird dieses Antitoxin nicht erzeugt. (La Semaine médicale 1897. 17, 405.) w

Versuche zur Immunisirung gegen Influenza.

Von A. Cantani.

Verf. immunisirte Meerschweinchen mit successive wachsenden Dosen der bei 56° sterilisirten Culturen des Influenzabacillus. Er verwendete auch Bauchfellexsudate von an Influenza verendeten Thieren und Gehirn-emulsionen von Kaninchen, welche unter der harten Hirnhaut mit demselben zuvor sterilisirten Producte geimpft worden waren. Die Resultate waren sehr befriedigend, namentlich bei den nach dem zweiten Verfahren behandelten Thieren; dieselben widerstanden zwanzigfach tödtlichen Dosen des Virus, während nicht so behandelte Thiere der Injection erlagen. (La Semaine médicale 1897. 17, 405.) w

Ueber den Einfluss des Blutegelextractes auf die Glykose im Blute. Von D. Rywosch. (Centralbl. Physiol. 1897. 11, 495.)

Ueber die Resorption des Nahrungseiweiss durch die Lymphwege. Von L. Ascher und A. G. Barbèra. (Centralbl. Physiol. 1897. 11, 405.)

Ueber das gelbe Fieber. Von Domingos Freire. (La Semaine médicale 1897. 17, 411.)

Ueber einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert. Von E. Winterstein. (D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 2299.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber Monazit.

Von H. B. C. Nitze.

Er ist in der Natur ein Bestandtheil des Granits in 0,002—0,007 Proc.; er wird hier von den Hauptbestandtheilen des Granits und Zirkons, Xenotim, Fergussonit, Sphen, Rutil, Brookit, Titaneisen, Zinnstein, Magnetit und Apatit begleitet. Zuweilen kommen auch Turmalin, Cyanit, Beryll, Korund, Columbit, Samarskit, Uranit, Gummierz, Autunit, Gadolinit, Hjelmit und Orthit mit vor. Zu der praktischen Gewinnung aus diesen Graniten ist man indess noch nicht geschritten, sondern hat die sog. Monazitsande hierzu abgebaut; diese sind durch Verwitterung des Granits entstanden und in Flussthalern abgelagert worden. Auch sie sind wie die Goldsande so angereichert worden, dass sie 1—2 Proc. Monazit enthalten. Sie finden sich in Nordamerika in Nord- und Süd-Carolina, in Brasilien in Bahia, Minaes Geraes, Sao Paulo und Rio de Janeiro, in Buenos Ayres, Argentinien und Columbia, endlich auch im Ural; die von Carolina haben eine Mächtigkeit von 1—2 m. Der Sand wird ausgewaschen und hierdurch der Monazit im Verein mit Titaneisen, Rutil, Zirkon, Brookit, Granat etc. gewonnen; das Magnet-eisen wird durch Magnete entfernt. Man gewann in Nordamerika einen Sand, welcher 50—60 Proc. Monazit enthielt, doch sind diese Lagerstätten hier beinahe erschöpft. Im Jahre 1895 wurden hier 1573000 Pfd. im Werthe von Doll. 137150 gewonnen. Im Allgemeinen hat hier der Monazit die chemische Zusammensetzung $(CeLaDi)_2P_2O_8 + ThSiO_4$ nach Penfield. (N. Jahrb. f. Mineral. 1897. 2, 267.) m

Ueber Edingtonit.

Von Nordenskiöld.

Auf der Manganerzgrube Böhlet (Westgotland) hat der Autor 3 cm grosse Krystalle von Edingtonit aufgefunden, dieselben sind aber nicht, wie die sonst bekannten Krystalle dieses Minerals, tetragonal-hemiëdrisch, sondern rhombisch-hemiëdrisch. Die Messungen zeigten, dass die Lage der Flächen auf das Axenverhältniss $a:b:c = 0,9872:1:0,6723$ zurück bezogen werden kann; beobachtete Formen Sphenoide: (111) und (111), (121) und (121), die Basis 001 und das Prisma 110. Ein Krystall war Zwilling nach der Fläche 110. Spaltbarkeit war nach dieser Fläche und weniger deutlich nach 001 vorhanden. Das spec. Gewicht war 2,776. Die Auslöschungen auf dem Prisma sind parallel der Verticalaxe; auf der Basis 001 tritt die erste Mittellinie senkrecht aus. Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoid 010. Der wirkliche Winkel der optischen Axen ist $2Va = 52°47'$ für Li-Licht, $52°55'$ für Na-Licht und $55°10'$ für Ti-Licht. Die durch Prismenbeobachtungen ermittelten Brechungsexponenten waren:

$$\alpha = 1,5352, \beta = 1,5466, \gamma = 1,5511 \text{ für Li-Licht}$$

$$\alpha = 1,5382, \beta = 1,5492, \gamma = 1,5540 \text{ „ Na- „}$$

$$\alpha = 1,5409, \beta = 1,5522, \gamma = 1,5566 \text{ „ Ti- „}$$

(N. Jahrb. Min. 1897. 2, 267.) m

Schwefelerze

aus dem Kreise Krasnowodsk im Transkaspischen Districte.

Von N. Sokolow.

Die untersuchten Erzproben enthielten:

	Glühverlust	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	Gebundenes Wasser u. organ. Subst.
No. 1	0,60	15,65	35,89	1,66	21,63	15,10	9,46
No. 2	1,31	15,99	32,15	1,46	23,71	16,65	8,73

Der Schwefel wurde durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet'schen Apparate ermittelt. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 31, Heft 8/9, 9.) iz

Die Kissatib'sche Infusorienerde aus dem Kreise Achalzich.

Von N. Sokolow.

Das neuentdeckte Kieselguhlager hat eine Mächtigkeit von 10 m. Ausser weisser Kieselguhr findet sich dort auch mehr oder weniger durch Eisenoxyd verfarbter bunter Infusorit. Die verschiedenen Analysen dieses Productes ergaben:

	Untersucht in		
	Petersburg	Paris	Baku
Wasser.	12,03 Proc.	10,3 Proc.	5,75 Proc. (Glühverlust)
SiO ₂	84,95 „	89,6 „	92,88 „
CaO	3,02 „	{0,05 „	— „
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃		{Spuren	1,29 „

Das Mineral ist bis auf einen kleinen Rückstand beim Kochen in Aetzatron und Potaschelösung löslich; es wird bereits von russischen Ultramarinfabriken benutzt, findet auch als Material für Isolierungsmassen immer mehr Verwendung, dürfte also bald den Import von deutscher Infusorienerde nach Russland entbehrlich machen. Die Kieselguhr aus Borschom ist weniger rein; ein Muster davon enthielt 7,91 Proc. Wasser, 75,08 Proc. SiO₂, 1,23 Proc. Fe₂O₃, 8,98 Proc. Al₂O₃, 1,87 Proc. CaO, 0,82 Proc. MgO, 0,58 Proc. SO₃ und 2,59 Proc. Alkalien und organische Stoffe. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 31, Heft 8/9, 8.) iz

Blei- und Zinkablagerungen in Missouri.

Von A. Winslow.

Von Zinkerzen sind in Missouri vorgekommen: Blende, Galmei, Kieselzinkerz und Hydrozinkit; von Bleierzen: Bleiglanz, Weissbleierz, Bleivitriol und Pyromorphit. Die Erze im südwestlichen Theile des Staates kommen im unteren carbonischen Kalk und Kieselschiefer vor, nur einige im Silur-Kalk; alle anderen Erze sind an Unter-Silur und an Kalke gebunden. Die Blende kommt neben derben Massen auch in Krystallen (Octaëder von 4 Zoll Kantenlänge) im Thon, Dolomit und Kieselschiefer vor. Das Galmei bildet traubige und schalige Massen und garbenförmige Krystallbüschel und überkrustet Blende und Kalkspath. Vom Kieselzinkerz sind Krystalle unbekannt, sonst gleicht es in seinem Vorkommen dem Galmei. Der Bleiglanz kommt sowohl in grösseren (100 und 111) als kleineren Krystallen, sowie als feines, mehliges Pulver vor; die derbe Varietät ist auf Adern und Gängen im Kalk vertheilt, er ist jünger als die Blende. Ueberall enthält er ausser den Hauptbestandtheilen Pb und S noch kleine Mengen von Silber, Eisen, Zink, Nickel und Kobalt. Mancher Bleiglanz enthält 4 Unzen Silber pro 1 t. Die Erzlagerstätten werden eingetheilt: a) in Hohlräumeausfüllungen, b) Imprägnationen der Gesteine und c) in Matrix von Breccien. Die Gänge etc. sind durch die Zersetzung der ursprünglichen Gesteine mit den Erzen angefüllt worden. Der Verf. weist durch analytische Belege die Anwesenheit von 0,002 bis 0,007 Proc. Blei, 0,0014 bis 0,0176 Proc. Zink in den Graniten und Diabasen nach. Die silurischen und untercarbonischen Kalke enthalten davon noch weniger. (N. Jahrb. Mineral. 1897. 2, 280.) m

Mangan- und Zinkerze des Gouv. Kutais.

Von N. Sokolow.

In der Nähe der Stadt Tschiaty wurden vier neue Manganerzlager entdeckt, von denen drei besonders manganreiches Erz aufweisen. Bei der Analyse im Laboratorium der russischen Technischen Gesellschaft wurde gefunden:

	No. 1 Proc.	No. 2 Proc.	No. 3 Proc.	No. 4 Proc.
MnO ₂	79,86	90,80	86,2	—
Mn ₂ O ₄	—	—	—	55,30
S	0,276	0,40	0,53	0,21
P	0,10	0,12	0,09	0,105
Wasser	1,89	0,71	1,26	2,57
Fremde Mineralstoffe .	17,874	7,97	11,92	41,395
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	—	—	—	2,47—5,6

Das Zinkerz jener Gegend besteht aus fast reiner Zinkblende mit geringem Gehalte an fremden, in Salzsäure unlöslichen Substanzen. Das Erz ergab bei der Untersuchung 57,82 Proc. Zink, 31,9 Proc. Schwefel und 10,28 Proc. unlöslichen Rückstand. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1897. 31, Heft 8/9, 7.) iz