Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 30. April 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 35.) No. 13. Jahrgang XXII.

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

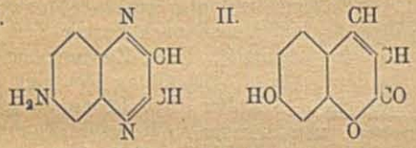
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Fluorescenz und chemische Constitution.

Von Richard Meyer.

Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Br. Pawlewski[1]) bemerkt Verf., dass er seine früheren Erörterungen über Fluorophore[2]) durchaus nicht auf alle fluorescirenden Körper bezogen, sondern ausdrücklich auf wenige Gruppen organischer Verbindungen beschränkt habe. Ferner hat er niemals die Anwesenheit des Phthalsäurerestes, wie P. angiebt, als Bedingung für die Fluorescenz erklärt; der Phthalsäurerest hat mit der Fluorescenz nichts zu schaffen. Sodann wendet sich Verf. gegen die von P. aus Benzylchlorid und Resorcin durch blosses Erhitzen erhaltene Verbindung; die auf Grund der Analysen derselben ertheilte Formel steht mit den elementaren Begriffen der Benzolchemie im Widerspruche. Dagegen führt Verf. eine Zahl gut bekannter Körper an, welche sich den von ihm abgeleiteten Gesetzmässigkeiten nicht unterordnen, so z. B. die zahlreichen fluorescirenden Oxy- und Amidonaphthalinsulfosäuren, eine Reihe von Chinolinderivaten etc. Auch der Thiazolring ist andererseits ein Fluorophor, da das Dehydrothiotoluidin in alkoholischer Lösung violettblau fluorescirt. Verf. weist sodann auf ein paar Fälle hin, welche seinen Folgerungen zwar nicht widersprechen, aber nach denselben doch etwas überraschen dürften. Das 3-Aminochinoxalin (I) und das Umbelliferon (II)



geben fluorescirende Lösungen. Ersteres enthält als Fluorophor den Azinring, letzteres einen dem Pyronringe nahe verwandten Atomcomplex. Aber in beiden Körpern sind die Ringe nicht zwischen Benzolkerne gelagert, sondern nur einseitig in einen solchen eingefügt; dies genügt hier also, um die Fluorescenz hervorzurufen. Weiter fluoresciren die Muttersubstanzen beider Körper, das Chinoxalin und Cumarin, nicht, während sonst die Muttersubstanz stärker fluorescirt als ihre Derivate. Verf. theilt noch die Beobachtung mit, dass alkalische Cumarinlösungen bei längerem Stehen eine schwache, doch deutlich bemerkbare olivgrüne Fluorescenz annehmen. — Schliesslich erwähnt Verf. noch eine einfache Vorrichtung zur Demonstration von Fluorescenzerscheinungen. Sie besteht in kleinen U-förmigen Geissler'schen Röhren, welche zur Durchleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeiten nur in diese hineingehängt zu werden brauchen. Ihre Füllung ist Stickstoff von etwa 3 mm Quecksilberdruck. Für die Erzeugung des primären Stromes genügt eine Spannung von 4—8 V. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 510.) *β*

Ein elektrochemisches Licht-Phänomen.

Von C. Christiansen.

Verf. erwähnt ein Licht-Phänomen, das seiner Meinung nach nicht früher bekannt war. Dieses Phänomen wird am leichtesten hervorgerufen, wenn man einen elektrischen Strom durch verdünnte Salzsäure sendet, indem man als positiven Pol eine Quecksilberoberfläche und als negativen Pol eine Platinplatte benutzt. Im Dunkeln und bei schwachem Licht wird die Quecksilberoberfläche mit einem rothgelben Lichte leuchten. Das Licht wird bisweilen sofort, bisweilen nach 3—4 Secunden erscheinen und hält sich dann mehrere Minuten constant, selbst Ströme mit einer Spannung von 6 V können sichtbare Wirkungen abgeben. Verf. hat eine Menge Chlor-, Jod- und Brommetalle geprüft, alle geben sie Licht mit Ausnahme von Sublimat. Cyankalium, Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze geben nur schwache Wirkung. Fluorkalium, Kali, Natron und Barytwasser nebst Salpetersäure geben kein Licht. Wird Quecksilber als positive Elektrode angewandt und ist die Flüssigkeit z. B. Salzsäure, so wird sich auf der Oberfläche desselben eine Schicht bilden, deren Farbe ursprünglich rothviolett, später blau, zuletzt braun ist. Aus dieser Schicht geht das Licht hervor, und in dieser Schicht entsteht immer ein chemischer Process. Im Anfange wird wohl Calomel gebildet, später tritt, nach des Verf. Meinung, wahrscheinlich Sauerstoff des Wassers hinzu, und vielleicht ist es diese Umsetzung, welche die Veranlassung der Lichtentwicklung ist. Das Spectrum des Lichts scheint continuirt zu sein. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger *1898*, 1.) *h*

Ueber Racemie. Von A. Ladenburg. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 524.)

Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats. Von J. H. van't Hoff und H. M. Dawson. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 528.)

Zu meiner Krystallwasser-Theorie und dem mesitylensauren Calcium. Von Th. Salzer. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 501.)

Ueber die Moleculargewichtsbestimmung fester Körper. (Eine Erwiderung an Herrn Isidor Traube.) Von A. Fock. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 506.)

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 77.
[2]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 788.

2. Anorganische Chemie.

Abscheidung einer natürlichen Heliumverbindung unter Licht- und Wärmeentwickelung.

Von Jul. Thomsen.

Verf. erwähnt ein von ihm früher untersuchtes Mineral, das man in den Kryolithgruben Grönlands findet, und das der Yttrocitgruppe angehört. Die Zusammensetzung desselben ist annähernd Fluorcalcium nebst Fluorverbindungen einiger seltenen Mineralien von der Cerium- und Yttriumgruppe. Die Farbe ist dunkelbraun. Wenn man dieses Mineral als Pulver in einen glühenden Platintiegel bringt, zeigt sich ein starkes Lichtphänomen, indem das ganze Pulver plötzlich erglüht und ein intensives Licht ausstrahlt, dessen Farbe wie Gold leuchtet. Dieses Licht verschwindet nach Verlauf einiger Augenblicke und lässt sich nicht wiederholt hervorrufen. Man muss deshalb annehmen, dass dadurch in dem Mineral eine bleibende Veränderung vorgegangen ist. Dasselbe Phänomen sieht man auch im luftleeren Raume. — Im luftleeren Raume mit Kupferoxyd erhitzt, wurden Luftarten entwickelt, in welchen man ohne Schwierigkeiten mittelst des Spectrokopes die Gegenwart von Helium nachweisen konnte, doch etwas mit Kohlenstoffverbindungen und Stickstoff vermischt. Die daraus entstandene heliumhaltige Luft zeigte im Spectralrohre, dass der Lichtmantel um die negative Elektrode ein beinahe unvermischtes Heliumspectrum ergab, während sich an dem anderen Pol kein Helium vorfand. Verf. hat bis jetzt nur die entwickelten Stoffe qualitativ untersucht. Ferner bemerkt er, dass Versuche mit natürlichem Flussspath, der bekanntlich auch beim Erhitzen ähnliche Lichtphänomene zeigt, die sich nicht später hervorrufen lassen, das Resultat ergab, dass die entwickelten Luftarten nicht Helium waren, sondern Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdämpfe. Möglicherweise sind die in dem grönländischen Mineral befindlichen seltenen Erdarten Träger des Heliums. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandl. *1898*. 1, 69.) *h*

Untersuchungen über die Bestandtheile der italienischen unterirdischen Gasausströmungen.

Von R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori.

Diese wichtige Arbeit bezweckt die Ermittelung der neuen Elemente Argon und Helium. Sie enthält eine umständliche Beschreibung der Untersuchungsmethoden und der dazu angewandten Apparate. Es hat sich ergeben, dass die Gase der Thermen von Abano bei Padua 1,5 Proc. Argon mit einer kleinen Menge Helium, die von Porretta im bolognesischen Appennin 3 Proc. Argon ohne Helium, die Soffioni von Larderello in den Maremmen Toscanas 2 Proc. Argon und 1 Proc. Helium enthalten. Die letzten bieten bisher für das Helium die reichste Quelle, welche zum weiteren Studium dieses Elementes mit Vortheil benutzt werden wird. Die Verf. werden dieses Studium auf andere italienische Gasausströmungen ausdehnen. (Gazz. chim. ital. *1898*. **28**, 1. Vol. 81.) *ζ*

Notiz über flüssigen Phosphor.

Von F. P. Venable und A. W. Belden.

Hourton und Thompson berichteten 1875 über die Bildung einer eigenartigen Modification des Phosphors, die sich bildete, wenn man gewöhnlichen Phosphor 5 Minuten lang mit einer starken Lösung von Kali kocht. Die alkalische Lösung wurde abgegossen und der flüssige Phosphor gewaschen. Dieser soll nun Monate lang flüssig geblieben sein und erst beim Abkühlen auf 3,3° fest werden, auch soll er sich an der Luft nicht oxydiren, noch im Dunkeln Licht abgeben. Beim

Festwerden bildet er gewöhnlichen gelben Phosphor und eine zweite Varietät von krystallinischem Phosphor. Die Verf. haben nun verschiedentlich versucht, diesen flüssigen Phosphor darzustellen. Sie kochten frischen gelben Phosphor in einem Kolben mit einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd 5 Minuten lang in einer neutralen (Stickstoff-) Atmosphäre und wuschen dann mit Wasser. Jedes Mal wurde der Phosphor nach dem zweiten oder dritten Waschen fest. Allerdings wird der Phosphor flüssig beim Erhitzen unter der alkalischen Lösung und bleibt auch, wenn er von letzterer bedeckt ist, lange Zeit flüssig, nur durch starkes Abkühlen wird er fest. Während des Stehens scheint er gelegentlich Gasblasen abzugeben; wahrscheinlich wird er langsam in Phosphorwasserstoff verwandelt. Bei allen Versuchen der Verf. war der Phosphor sehr leicht entflammbar. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 303.) γ

Ammoniumselenid.

Von Victor Lenher und Edgar F. Smith.

Bineau will durch Zusammenbringen von Ammoniak und Selenwasserstoff Ammoniumselenid erhalten haben; sein Product war ein weisser, krystallinischer fester Körper, welcher an der Luft durch Wasser leicht zersetzt wurde. Die Verf. haben nun Ammoniumselenid krystallisirt erhalten, doch scheinen zu seiner Bildung besondere Bedingungen nothwendig. Eine ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat (5 g in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 20 ccm stärkstem wässerigen Ammoniak) wurde mit Selenwasserstoffgas gesättigt. Die resultirende, tief rothe Flüssigkeit wurde im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Der schliessliche Rückstand bestand aus Ammoniummolybdat, metallischem Selen und gut ausgeprägten, schwarzen, orthorombischen Krystallen. Letztere wurden so vollständig wie möglich vom Selen getrennt und mehrere Tage mit reinem Schwefelkohlenstoff extrahirt. Die so gereinigte krystallinische Masse erwies sich als beständig an der Luft und löste sich leicht in Wasser zu einer dunkelrothen Lösung. Letztere, frisch bereitet, fällte Selenide aus neutralen oder alkalischen Lösungen von Metallsalzen. An der Luft jedoch erlitt die Lösung des Salzes Zersetzung unter Bildung von schwarzem Selen. — Das Selen bestimmten die Verf. in dem Salze in folgender Weise: Eine gewogene Menge wird in etwas Natriumhydroxyd haltigem Wasser gelöst. Zu der Lösung wird ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin gesetzt, aus welchem sich das Selen nach einige Minuten langem Kochen vollkommen ausschied. Es wurde dann auf ein Gooch-Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und eine Stunde lang bei 105° getrocknet. Diese Methode ist bei Weitem der gewöhnlichen — Fällen des Selens mittelst schwefliger Säure — vorzuziehen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 277.) γ

Die Alkalisalze der Ueberchromsäure.

Von O. F. Wiede.

Im Anschluss an eine frühere Arbeit[3]) berichtet Verf., dass es ihm gelungen ist, aus der Ueberchromsäurelösung Verbindungnn mit Kalium- und Ammoniumhydroxyd zu isoliren, welche Salze der Ueberchromsäure mit den genannten Alkalien vorstellen. Das Ammoniumsalz wurde erhalten durch Eingiessen einer ätherischen Ammoniaklösung (bereitet durch Einleiten des trockenen Gases in $^1/_2$ l gewöhnlichen Aether) in eine ätherische Ueberchromsäurelösung unter ständigem Schütteln und Abkühlung auf — 5 bis 10°. Nach der Zusammengabe beider Lösungen darf nicht der geringste Ueberschuss an freiem Ammoniak im Aether nachweisbar sein. Bald beginnt die Ausscheidung des neuen Körpers in Form eines schwarzen Beschlages, und nach 5 Minuten lang fortgesetzter Bewegung des Gefässes ist der gesammte Niederschlag an der Eiskruste des Kolbens angelegt. Die gewonnene Substanz stellt sich dar als rein violett-schwarzes Pulver, etwa vom Aussehen pulverisirten Kaliumpermanganats. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $NH_4CrO_5 + H_2O_2$ zu. Die reine trockene Verbindung ist im Exsiccator einige Tage beständig; an freier Luft ist sie jedoch nach 24 Stunden völlig in Ammoniakbichromat umgewandelt. Beim raschen Erhitzen verbrennt das Salz mit lautem Zischen zu Chromoxyd unter Auftreten rothbrauner Dämpfe von Stickoxyden. Mit Ammoniak entweicht anfangs Gas; das Endproduct der Einwirkung ist jedoch in der Kälte das früher (l. c.) beschriebene Chromtetroxyd-Ammoniak. — In ähnlicher Weise erhielt Verf. auch eine Kalium- und eine Natriumverbindung unter Verwendung einer alkoholischen Alkalilösung. Der mit Kali erhaltene Körper $KCrO_5 + H_2O_2$ erscheint als einheitliches, violettes, undeutlich krystallinisches Pulver von etwas hellerer Tönung als das Ammoniumsalz. Schon bei geringer Erwärmung der Substanz im Reagensrohre (z. B. durch die Hand) erfolgt Explosion. — In der blauen ätherischen Ueberchromsäurelösung für Alkalisalze kann nur neben freiem Wasserstoffsuperoxyd das Anhydrid der Ueberchromsäure vorhanden sein. Die Rolle des Wasserstoffsuperoxyds in den erwähnten Verbindungen fasst Verf. auf als die von Krystall-Wasserstoffsuperoxyd. Für die allgemeine Formel der Ueberchromsäure wählt Verfasser daher den Ausdruck $CrO_4 . OMe' + xH_2O_2$. Die kürzlich (l. c.) beschriebenen Salze aus Ueberchromsäure und organischen Basen besitzen anscheinend nicht die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu addiren. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 516.) β

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 277.

Ueber das Neodym.

Von O. Boudouard.

Aus den vorliegenden Mittheilungen des Verf. geht hervor, dass das Neodym ein Kaliumdoppelsulfat giebt, welches löslicher ist als das des Praseodyms, was vielleicht eine schnellere Trennung der beiden Körper gestattet, als die Methode der fractionirten Krystallisationen. (Compt. rend. *1898*. 126, 900.) γ

Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf Mineralien.

Von Edgar F. Smith.

Ausser zur organischen Synthese kann das Schwefelmonochlorid auch mit Vortheil verwendet werden als Reagens bei Mineraluntersuchungen. Verf. führt als Beispiele das Verhalten verschiedener Mineralien, wie Arsenopyrit, Chalkopyrit, Pyrit, Markasit, Stibnit und Galenit u. a. gegen Schwefelmonochlorid an. Die Minerale wurden gelöst und zugleich zersetzt, meist unter Wärmeentwickelung. Es bildeten sich stets Metallchloride; die Wirkung des Schwefelmonochlorids ist sowohl oxydirend wie substituirend, Verbindungen der Metallhaloide mit Schwefelmonochlorid werden nicht erzeugt. Bei den Sulfiden von Nichtmetallen, z. B. Stibnit, ist die Einwirkung heftig und die Zersetzung vollständig. Ebenso ist es mit Arsenopyrit, wo Arsen wahrscheinlich die Umlagerung erleichtert, während bei Markasit, Pyrit, Sphalerit, Galenit etc. die Reaction langsamer ist. Nach einer Prüfung des Ueberschusses an Schwefelmonochlorid bei den verschiedenen Versuchen scheint es, dass der ursprüngliche Schwefel des Minerales nur herausgelöst wird, denn beim Verdampfen scheidet er sich in grossen Mengen aus. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 289.) γ

3. Organische Chemie.

Ueber die Reinigung des Acetylens.

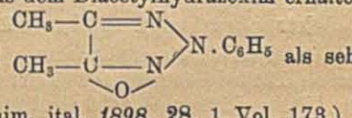
Von P. Biginelli.

Betreffend die Reinigung des Acetylens mittelst Durchleitens desselben durch eine Quecksilberchloridlösung, wie A. Bergé und A. Reychler[4]) vorgeschlagen haben, bemerkt der Verf., dass Acetylen mit dem Quecksilbersalz sich verbindet. Wird in der That Acetylen zuerst von Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoff befreit, und dann durch eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 20 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,05) und 80 ccm Wasser geleitet, so bilden sich nach kurzer Zeit platte, in Wasser und Alkohol unlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_2H_2 . HgCl_2$ entspricht. Diese Verbindung löst sich in Alkalihydroxyd- und -carbonatlösungen. Werden diese Lösungen gekocht, so erhält man einen weissen, explodirenden Niederschlag der Formel $C_2H_2 . HgO$. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. *1898*. 1, 16.) ζ

Oxydation der Hydrazoxime.

Von G. Ponzio.

In einer früheren Abhandlung[5]) wurde vom Verf. erwiesen, dass durch Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf Isonitrosoketone die Acetylderivate der Dinitrokörper $R.CO.C(N_2O_4).R'$ erhalten werden. Da die Versuche, mittelst Phenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone zu erhalten, bisher erfolglos blieben, so hat der Verf. zur Darstellung solcher Hydrazone die Wirkung des Stickstofftetroxyds auf Hydrazoxime geprüft. Hierbei hat er aber gefunden, dass die Reaction sich in einem ganz anderen Sinne vollzieht, indem durch eine Oxydation, die mit der, durch welche die Osazone von Pechmann entstehen, gleich ist, die Hydrazoxime 2 H verlieren und Körper sich bilden, die auch durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd erhalten werden können. Verf. beschreibt nun die Substanz, die er aus dem Diacetylhydrazoxim erhalten hat, für welche er die Structurformel



als sehr wahrscheinlich betrachtet. (Gazz. chim. ital. *1898*. 28, 1. Vol. 173.)

Ueber β-Nitrosoketone.

(Vorl. Mittheilung.)

Von C. Harries und L. Jablonsky.

Wie die Verf. kürzlich[6]) mittheilten, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das Diacetonhydroxylamin, prächtige Nadeln vom Schmelzp. 52°, Siedepunkt 94—95° bei 9—10 mm Druck. Dieses Diacetonhydroxylamin giebt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung einen Nitrosokörper, das β-Nitrosoisopropylaceton:

$$\underset{\underset{HN.OH}{|}}{CH_3C.CH_2.CO.CH_3} + HgO = \underset{\underset{NO}{|}}{(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3} + H_2O + Hg,$$

lange Prismen, die bei 75—76° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Hieraus geht mit Sicherheit die Constitution des Diacetonhydroxylamins hervor, da nach Piloty und Ruff[7]) nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu Nitrosokörpern oxydirt werden können. Auch das Triaceton-

[4]) Bull. Soc. Chim. *1897*. 3. sér. 17.
[5]) Gazz chim. ital. *1897*. 27, 1. Vol. 271.
[6]) D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 2730.
[7]) D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 221.

dihydroxylamin wird bei gleicher Behandlung oxydirt. Die Verf. erhielten das Dinitrosodiisopropylaceton:

$$(CH_3)_2{:}C.CH_2.CO.CH_2.C{:}(CH_3)_2 + 2HgO =$$

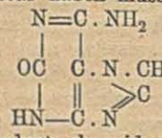
$$= (CH_3)_2.\underset{\substack{|\\ NO}}{C}.CH_2.CO.CH_2.\underset{\substack{|\\ NO}}{C}(CH_3)_2 + 2H_2O + 2Hg.$$

vom Schmelzp. 132—133°. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 549.) *β*

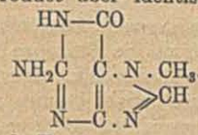
Ueber eine scheinbare intramoleculare Umlagerung in der Puringruppe.

Von Emil Fischer.

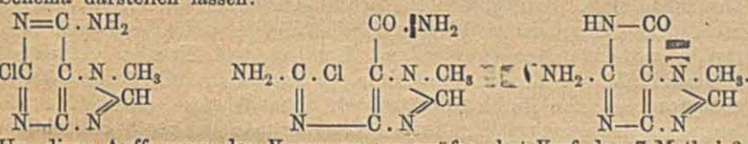
Das kürzlich beschriebene 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin tauscht beim Erwärmen mit verdünntem wässerigen Alkali das Halogen gegen Hydroxyl aus und liefert ein Methylaminoxypurin, welches bei normalem Verlaufe der Reaction folgende Structur haben müsste:



In Wirklichkeit ist das Product aber identisch mit dem 7-Methylguanin



Dieser so einfach verlaufende Vorgang muss eine anormale Reaction sein, die Verf. folgendermaassen erklärt: Diejenigen Purinkörper, welche keinen durch Metalle ersetzbaren H enthalten, werden von wässerigem Alkali leicht angegriffen. Dabei findet, wie für das Coffeïn und die Tetramethylharnsäure nachgewiesen ist, unter Wasseraddition eine Aufspaltung des Purinkerns statt. Nimmt man nun an, dass dasselbe bei dem 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin zwischen dem Stickstoff 1 und dem Kohlenstoff 6 erfolgt, und dann gleich hinterher durch HCl-Abspaltung wieder Ringbildung stattfindet, so würde sich die Bildung des Methylguanins durch folgendes Schema darstellen lassen:



Um diese Auffassung des Vorganges zu prüfen, hat Verf. das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin ebenfalls durch wässeriges Alkali zersetzt und dabei in der That das 1,7-Dimethylguanin erhalten. Dieses Resultat beweist unzweideutig, dass die ursprünglich als Substituent am Purinkern stehende Methylaminogruppe als Ringglied in den Alloxankern eintritt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 542.) *β*

Acetalbildung bei orthosubstituirten aromatischen Aldehyden.

Von Emil Fischer und Georg Giebe.

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer wird die Veresterung aromatischer Säuren durch alkoholische Salzsäure ausserordentlich erschwert, wenn die beiden dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome durch Alkyle, Cl, Br, J oder die NO_2-Gruppe substituirt sind. Victor Meyer vermuthete, dass die dem Carboxyl benachbarten Gruppen sowohl den Eintritt der Alkyle als auch den Angriff der verseifenden Agentien (bei Verseifung der Ester) durch Raumerfüllung verhinderten oder erschwerten. Die Verwandlung der Aldehyde in Acetale ist nun ein ganz ähnlicher Process wie die Veresterung. Die Verf. haben deshalb diese Reaction von demselben Gesichtspunkte aus mit Hülfe des kürzlich beschriebenen Verfahrens[8]) untersucht, dabei aber andere Verhältnisse gefunden. Der Orthonitrobenzaldehyd wird leichter als das Bittermandelöl in Acetal übergeführt. Dasselbe ist der Fall bei dem Dichlor-2,5-benzaldehyd und dem daraus entstehenden Nitro-2-dichlor-3,6-benzaldehyd; denn beide werden durch 1-proc. alkoholische Salzsäure zum allergrössten Theile schon bei gewöhnlicher Temperatur in Acetale übergeführt. Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Moleculargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus. Als weiteres Beispiel haben die Verf. den Trimethyl-2,4,6-benzaldehyd geprüft; derselbe wird allerdings etwas schwerer als das Bittermandelöl acetalisirt, aber der Unterschied ist doch keineswegs gross. Denn unter denselben Bedingungen wurden vom Benzaldehyd 52 Proc. und vom Trimethylbenzaldehyd 32 Proc. an Acetal gewonnen, während bei den entsprechenden Säuren eine eclatante Differenz in der Esterbildung besteht. Diese Resultate genügen zum Beweise, dass die Substituirung in der Orthostellung keine wesentliche Reactionsverzögerung bei der Acetalbildung veranlasst. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 545.) *β*

Vorläufige Notiz über einige neue Derivate des Vanillins.

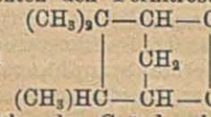
Von A. E. Menke und W. B. Bentley.

Wenn man Chlor einige Zeit auf eine Lösung von Vanillin in Chloroform einwirken lässt, so wird eine weisse krystallinische Substanz gebildet, die sich nach Reinigung als Chlorvanillin, Schmelzp. 166°, erwies. Wenn Chlorvanillin in geringer Menge mit Natriumamalgam behandelt wird, so kann Chlorvanilloin vom Schmelzp. 255° erhalten werden. Schmelzen von Chlorvanillin mit Aetzkali scheint Chlorprotocatechusäure, Schmelzp. ca. 235°, zu ergeben. — Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in passender Menge auf Vanillin liefert drei Producte: eine weisse, stickstoffhaltige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Substanz vom Schmelzp. ca. 300°, eine gelbe, in heissem Alkohol lösliche, in Wasser fast unlösliche Verbindung, Schmelzp. 178—179°, und wasserlösliches Dinitroguajakol, Schmelzp. 123°. Die Substanz mit dem Schmelzp. 178° ist entweder Nitrovanillin oder ein Additionsproduct von Nitrovanillin und Dinitroguajakol. Durch Behandlung mit Salpetersäure giebt sie Dinitroguajakol und durch Oxydation mit Permanganat Nitrovanillinsäure, Schmelzp. 214°. — Als die Verf., um Chlorprotocatechusäure direct aus Protocatechusäure darzustellen, überschüssiges Chlor durch eine alkoholische Lösung von Protocatechusäure leiteten, erhielten sie eine harzige Masse, die bei der Behandlung mit Aetzkali eine durch Wasser ausfällbare Substanz lieferte. Dieser Körper krystallisirt gut aus Alkohol in weissen Krystallen vom Schmelzp. 178°; er erwies sich als Tetrachlorpyrocatechin. Durch Aenderung der Stärke der Protocatechusäure-Lösung erhielten die Verf. ein anderes Product. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. **20**, 316.) *γ*

Wirkung der salpetrigen Säure auf Camphoroxim.

Von A. Angeli.

Mahla und Tiemann betrachten den Pernitrosocamphor von Angeli als ein Nitramin der Formel

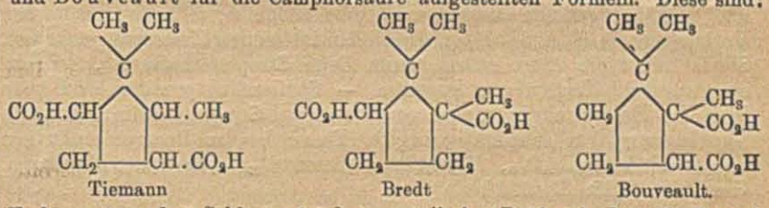


Diese Ansicht wird vom Verf. aus folgenden Gründen bestritten: Der Körper giebt nicht die für Nitramine charakteristische Thiele'sche Reaction (er wird nicht gefärbt von einer Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure); er reducirt nicht Chamäleon, wenn man nur die Probe mit einer alkoholischen Lösung anstellt. Endlich reagiren nach Pechmann die dem Typus $R.NH.NO_2$ entsprechenden Nitramine auf Diazomethan heftig, unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung methylirter Verbindungen. Der Pernitrosocamphor, wie Pechmann selbst erkannt hat, ist gegen Diazomethan ganz unwirksam. (Gazz. chim. ital. *1898*. **28**, 1 Vol. 11.) *ζ*

Constitution der Camphorsäure.

Von G. Blanc.

In einer eingehenden Arbeit prüft Verf. die von Tiemann, Bredt und Bouveault für die Camphorsäure aufgestellten Formeln. Diese sind:



Tiemann Bredt Bouveault.

Er kommt zu dem Schlusse (nach unparteiischer Prüfung), dass die Formel von Tiemann, noch weniger als die von Bredt, den Thatsachen nicht entspricht, dass dagegen die Formel von Bouveault alle bisher bekannten Thatsachen erklärt. Trotzdem will Verf. nicht behaupten, dass sie unfehlbar richtig ist. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. **19**, 285.) *γ*

Zur Kenntniss des Strophanthins.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Leopold Kohn und Victor Kulisch.

Die Verf. richteten ihre Bemühungen zunächst dahin, das Strophanthin in möglichst guter Ausbeute und möglichst reiner Form zu gewinnen. Die Strophanthussamen wurden zunächst von dem langgestielten fedrigen Schopfe sorgfältig befreit, möglichst fein zerstossen, dann, zwecks Entfernung der fetten Oele, im Soxhlet'schen Apparate durchgreifend mit Petroläther extrahirt, hierauf getrocknet und mit 70-proc. Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die filtrirten alkoholischen Extracte wurden mit basischem Bleiacetat und Bleioxyd gefällt, das Filtrat mittelst H_2S entbleit und das fast farblose Filtrat vom Schwefelblei im Vacuum eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen erhielten die Verf. das Roh-Strophanthin krystallisirt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser erhielten sie ein rein weisses, mikrokrystallinisches, neutrales Product, das sich als gänzlich stickstofffrei erwies. Auf Grund ihrer Analysen sprechen sich die Verf. für die von Arnaud aufgestellte Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ aus. Was den chemischen Charakter des Strophanthins anbetrifft, so ziehen die Verf. nach ihren Versuchen die von Fraser betonte Glykosid-Natur stark in Zweifel; sie wollen hierüber binnen Kurzem Näheres mittheilen. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 514.) *β*

Strophanthin und Strophanthidin.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Franz Feist.

Das Strophanthin des Verf. war absolut stickstofffrei und reducirte Fehling'sche Lösung selbst in der Wärme nicht. Die 1-proc. wässerige

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. **22**, 18.

Lösung war optisch inactiv. Strophanthin absorbirt Luftfeuchtigkeit (sintert bei 100°) und vermag mehrere Hydrate zu bilden. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Strophanthin schmilzt bei 170° unter Zersetzung und ist hygroskopisch, ohne zu zerfliessen. Verf. glaubt, für das über Schwefelsäure oder bei 105° (höchstens 110°) getrocknete Strophanthin die Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ annehmen zu können. — Bei der Hydrolyse des Strophanthins mit Säuren scheidet sich das Strophanthidin in Nädelchen ab und krystallisirt aus Methyl- oder Aethylalkohol in prächtigen, glänzenden, monosymmetrischen Krystallen. Das Filtrat sollte nun, wie bisher angenommen, einfach Glukose enthalten; dem ist jedoch nicht so. Verf. erhielt beim Eindampfen einen Syrup, der durch geeignete Behandlung fest und pulverisirbar wird. Zieht man nun dieses Gemenge der wasserlöslichen Spaltproducte mit Methylalkohol aus, so bleibt eine weisse mikrokrystallinische Substanz $C_{13}H_{24}O_{10}$ (Schmelzp. 207°) ungelöst. Dieser Körper ist in Wasser leicht löslich, ziemlich leicht in heissem Aethylalkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether, Ligroin. Er reducirt Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen, vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin, gährt nicht direct mit Hefe und besitzt schwache Rechtsdrehung, $[\alpha]_D = +8°24'$ in 5,76-proc. Lösung. Oxydation mit Salpetersäure erzeugt reichlich Oxalsäure, aber weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Der methylalkoholische Auszug, der von dieser Verbindung $C_{13}H_{24}O_{10}$ abgetrennt wurde, hinterlässt einen stark reducirenden, sehr schwer erstarrenden Syrup. Aus diesem konnte Verf. einen fast farblosen, pulverförmigen Körper vom Schmelzp. 95° isoliren, der von der vorstehend erwähnten Verbindung $C_{13}H_{24}O_{10}$ total verschieden ist. Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Strophanthins ist das von Fraser entdeckte Strophanthidin, ein schön krystallisirender, in Wasser, Aether, Ligroin unlöslicher, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslicher, neutraler Körper. Er schmilzt bei 169—170°, zersetzt sich bei 176°, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann erst bei 232°. Das getrocknete Strophanthidin absorbirt rasch wieder Luftfeuchtigkeit. Es hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{38}O_7 + 1^1/_2 H_2O$ und giebt beim Trocknen leicht 1 Mol. H_2O ab. Es ist ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung, entfärbt Brom nur sehr langsam, ebenso Soda-Permanganat, dagegen alkalisches Permanganat sofort unter Grünfärbung. Mit Sicherheit lässt sich aussprechen, dass Strophanthidin ein Benzolderivat ist, denn bei der Oxydation mit Chromsäure wurde Benzoësäure scharf nachgewiesen, während alkalisches Permanganat nur Oxalsäure und Essigsäure, neben einer geringen Menge einer amorphen Säure liefert. Verf. geht dann näher ein auf das Verhalten des Strophanthidins gegen Alkali, wodurch es sich als Ester erweist. Das Hauptproduct bei der Einwirkung von kochender Lauge und darauf folgendem Ansäuern ist eine hellgelbe, mikrokrystallinische Verbindung $C_{24}H_{30}O_5 + 1^1/_2 H_2O$, die bei 294° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist nicht die Säure selbst, deren Ester Strophanthidin ist, sondern ein Anhydrid, Lacton etc. derselben. — Schliesslich erwähnt Verf. noch kurz die Einwirkungsproducte von Brom auf Strophanthidin, das ohne Verdünnungsmittel sehr heftig reagirt. Er wurden drei Bromverbindungen erhalten: $C_{29}H_{51}Br_5O_{10}$, $C_{39}H_{33}Br_{11}O_4$ und $C_{30}H_{54}Br_2O_{10}$. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 534.) *β*

Ueber die Spaltung des Caseïns durch Salzsäure.

Von Th. Panzer.

Dem Verf. erschien es nothwendig, die Ergebnisse der Untersuchung Cohn's, der aus dem Caseïn nur ganz geringe Mengen von Glutaminsäure erhielt, auf ihre Richtigkeit zu prüfen; aus seiner Untersuchung folgt, dass auch bei kurz dauerndem Kochen des Caseïns mit rauchender Salzsäure Glutaminsäure ebenso als eines der wesentlichen Spaltungsproducte des Caseïns resultirt, wie bei mehrtägigem Kochen mit einer weniger conc. Salzsäure. Hätte Cohn die vielfach bewährte Methode zur Trennung der Spaltungsproducte benutzt, so hätte er die Glutaminsäure gewiss nicht übersehen können. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Spaltung des Caseïns bei kurz dauerndem Kochen mit rauchender Salzsäure und bei länger dauerndem Kochen mit verdünnter Säure gleich verläuft. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 24, 138.) *ω*

Ueber neue Repräsentanten der primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe. III. Von Carl Bülow und Hans Wolfs. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 488.)

Ueber die Oxydation des *o*-Aethylaminophenols. Von E. Diepolder. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 495.)

Ueber die Esterificirung der Phenole und Benzolcarbonsäuren. Von H. v. Pechmann. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 501.)

Ueber die beiden inactiven 2,4-Diaminopentane. Von C. Harries und T. Haga. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 550.)

Ueber die Kohlenoxydabspaltung des Oxalessigesters und seiner Abkömmlinge (IV. Mittheilung) und über den Benzyloxalessigester. Von Wilh. Wislicenus und Max Münzesheimer. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 551.)

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols. Von H. v. Pechmann und Aug. Nold. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 557.)

Ueber die Camphorsäure. Von G. Blanc. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. 19, 277.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die Untersuchung der Glühkörper des Handels.

Von E. Hintz und H. Weber.

Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde ca. 1 Proc., sowie Zirkonerde von 0,2 bis 1 Proc. beeinflussen die Lichtstärke von Glühkörpern nicht, welche aus 99 Th. Thorerde und 1 Th. Ceroxyd bestehen; zweifelhaft dagegen ist ein Zusatz von 1 Proc. Zirkonerde. Yttriumhaltige Glühkörper sind wenig widerstandsfähig und werden bisweilen schon beim Vorwärmen unbrauchbar. Glühkörper mit einem Gehalte von 0,2 Proc. Neodymoxyd zeigen nach dem Abbrennen deutliche Braunfärbung. Ein Gehalt von 0,5 Proc. Kalk zeigt zwar auf die Lichtwirkung der in gewöhnlicher Weise hergestellten Glühkörper keinen Einfluss; jedoch schrumpfen solche kalkhaltigen Glühkörper beim Abbrennen besonders in der Längsrichtung zusammen. Der Kalkgehalt vieler Glühkörper stammt nach den Verf. von der Asche des Gewebes. Die abgekürzte Analyse der Glühkörper gestaltet sich folgendermassen: Von mindestens 12 Glühstrümpfen werden nach Feststellung des Gewichtes die oberen und unteren Enden abgeschnitten, da erstere bisweilen mit einer Härtungsflüssigkeit behandelt, letztere nachträglich mit einer cerreicheren Lösung imprägnirt werden, und die gewogenen mittleren Theile werden mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser vollständig ausgezogen. Das zurückbleibende Gewebe verascht man, schmilzt die Asche mit saurem schwefelsauren Kalium, nimmt die Schmelze mit Salzsäure und Wasser auf und fällt die Lösung mit Ammoniak. Der hierbei entstehende Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt und die Lösung mit der Hauptlösung der Glühstrümpfe vereinigt. Neodym lässt sich noch 1 Th. auf 100 Th. Thorerde in der concentrirten Lösung der Nitrate spectralanalytisch nachweisen. Zur Prüfung auf Lanthan, Yttrium und auch Neodym behandelt man einen aliquoten Theil der Lösung, nachdem die freie Säure durch Eindampfen verjagt ist, mit Oxalsäure, erhitzt den hierbei entstehenden abfiltrirten Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Ammon, verdünnt und filtrirt nach längerem Stehen. Der hierbei erhaltene unlösliche Rückstand ergiebt durch das in geringen Mengen zurückbleibende Thoriumoxalat stets ein höheres Gewicht als dem Cergehalte entspricht, auch wenn obige Erden nicht vorhanden sind. Beträgt der Niederschlag nach Abzug des Cergehaltes nicht über 1 Proc., so sind keine für das Lichtemissionsvermögen nachtheilig wirkende Mengen Neodym, Lanthan und Yttrium vorhanden. Grössere Mengen des in oxalsaurer Ammonlösung unlöslichen Niederschlages löst man durch Erhitzen mit Schwefelsäure, neutralisirt die Säure mit Ammoniak, fällt mit oxalsaurem Ammon und prüft in bekannter Weise weiter. Zum Nachweise des Zirkons wird das Filtrat der oben erwähnten Oxalsäurefällung verwendet, welches man nach dem Eindampfen gelinde glüht, um die Oxalsäure zu zerstören; der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, die Säure durch Erhitzen verjagt und die wässerige Lösung auf einen Objectträger gebracht. Ist sie verdunstet, so giebt man einen Tropfen Wasser und eben so viel Kaliumbioxalatlösung hinzu und lässt die Flüssigkeit wieder verdunsten. Bei Gegenwart von nur 0,1 Th. Zirkonerde auf 99 Theile Thorerde sind in obiger Weise mit dem Mikroskope die charakteristischen Kryställchen des Zirkonkaliumoxalates mit gröster Sicherheit zu erkennen. Durch Fällen eines weiteren aliquoten Theiles der ursprünglichen, von der Säure befreiten Lösung mit Oxalsäure und Glühen des erhaltenen Niederschlages erfährt man die Gesammtmenge der Edelerden mit Ausnahme des Zirkons. Die Bestimmung wird durch einen Kalkgehalt der Glühkörper beeinflusst, jedoch können die hierdurch unterlaufenden Analysenfehler gewöhnlich vernachlässigt werden. Zur Bestimmung des Ceroxydes kann man das von G. v. Knorre vorgeschlagene und von den Verf. nachgeprüfte Verfahren einschlagen, nach welchem der salpetersaure Auszug der Glühkörper nach Verjagen der freien Säure mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte 3 Mal mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat versetzt wird. Nach dem Zusatze des überschwefelsauren Salzes erhitzt man die Flüssigkeit 1—2 Minuten zum Sieden, kühlt sie darauf durch Eintauchen in kaltes Wasser auf 40—60° C. ab, fügt die zweite Portion Persulfat hinzu und kocht wieder. Nach dem dritten Zusatze des Oxydationsmittels wird die Flüssigkeit am besten 15 Min. im Sieden erhalten und gegen Schluss der Kochdauer zur Zerstörung des überschüssigen Ammoniumpersulfates noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Zur Oxydation von 0,3 g Cer genügen 3 g Persulfat. Zu der vollständig erkalteten Lösung von Cerdioxyd lässt man jetzt Wasserstoffsuperoxyd zufliessen, bis eben Entfärbung eintritt, und titrirt das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd sofort mit einer auf Eisen eingestellten Kaliumpermanganatlösung zurück. Es entsprechen 56 Th. Eisen 140 Th. Cer bezw. 172 Th. Cerdioxyd. Durch Subtraction des auf Cerdioxyd umgerechneten Cergehaltes von der Gesammtmenge der Edelerden, Zirkonerde ausgenommen, ergiebt sich bei Abwesenheit von beträchtlichen Mengen Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde der Gehalt an Thorerde. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 94.) *st*

Ueber den Nachweis des Arsens in Theerfarbstoffen.

Von A. Ostermann.

Für den Nachweis des Arsens in Theerfarbstoffen empfiehlt Verf., dasselbe als Chlorid mit Wasser überzudestilliren und im Marsh'schen

Apparate zu identificiren. Zu diesem Zwecke werden 5 g des Farbstoffs in einer tubulirten Retorte mit einigen ccm concentrirter Eisenchlorürlösung und wenig Wasser versetzt. Durch ein durch den Tubus bis nahe an den Boden der Retorte führendes Glasrohr leitet man Chlorwasserstoffgas, während die mit einem Kühler verbundene Retorte erhitzt und das Destillat in Wasser aufgefangen wird. In 1 Stunde ist sämmtliches Arsen in der Vorlage. Das Destillat prüft man im Marsh'schen Apparate und identificirt das Arsen in bekannter Weise. Bei einem Gehalte von 0,25 mg Arsentrioxyd in 5 g Farbstoff wurde nach 20 Min., bei einem solchen von 0,5 mg Arsentrioxyd in 6—10 Min. und bei einem Zusatze von 1 mg Arsentrioxyd schon nach 1—2 Min. ein deutlicher Arsenspiegel erhalten. (Ztschr. Nahrungsm.-Unters., Hygiene u. Waarenkunde *1898*. 12, 85.) *st*

Neuer qualitativer Nachweis des Traubenzuckers.

Von Julhiard.

Es wird hierzu die Entfärbung einer schwach alkalischen Lackmuslösung als geeignet und sehr empfindlich empfohlen. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 937.)

Verf. hat wohl übersehen, dass dieses Reagens schon 1862 von Vogel vorgeschlagen worden ist (s. Lippmann's „Chemie der Zuckerarten" S. 278.) λ

Zur Bestimmung der Reinheitsquotienten.

Von Jesser.

Verf. bespricht die verschiedenen üblichen Verfahren und ihre Fehler, namentlich jene, die durch Benutzung unrichtiger, bezw. uncontrolirter Kölbchen und Aräometer, sowie durch Gebrauch unzureichender Temperatur-Correctionstafeln entstehen und zuweilen zu ganz absurden Resultaten führen können. (D. Zuckerind. *1898*. 23, 515.) λ

Aschen von Zuckerfabriks-Producten.

Von Pellet.

Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung zahlreicher Analysen von Melassenaschen, die z. Th. schon anderweitig publicirt wurden, jedoch in ihrer Gesammtheit Interesse beanspruchen können. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 921.) λ

Beiträge zur Chemie der Proteïnfällungen.

Von H. Schjerning.

Ausser den zur Proteïnfällung früher verwendeten Lösungen[9]) von Zinnchlorür, Bleiacetat, Eisenacetat etc. wurden Versuche mit den Salzen der obigen Metallen analogen Elemente, sowie mit Salzlösungen verschiedener anderer Metalle ausgeführt und hierbei beobachtet, dass gleichartige Salze analoger Metalle bei annähernd gleichen Fällungsbedingungen die gleiche Menge Proteïnstickstoff abscheiden. Diese Thatsache scheint dafür zu sprechen, dass die verschiedenen Proteïnfällungen, jede für sich, ganz bestimmten Proteïnkörpern entsprechen. Aus den Untersuchungen des Verf. lassen sich ausserdem folgende Schlüsse ziehen: 1. Eine Proteïnfällung ist nur brauchbar, wenn sich die Flüssigkeit klar von dem Niederschlage abfiltriren lässt; bei der Zinnchlorürfällung ist jedoch zu berücksichtigen, dass das erst klare Filtrat in Folge der Bildung von basischen Salzen beim Stehen an der Luft trübe werden kann. 2. Die Metalle lassen sich bezüglich ihrer proteïnfällenden Eigenschaft in 4 Hauptgruppen zusammenfassen: a) leichte Metalle mit einem spec. Gewichte unter 7, b) schwere unedle Metalle, c) Uebergangsglieder der unedlen und Edelmetalle (Quecksilber), d) Edelmetalle. 3. Was die verschiedenen Salze desselben Metalles anbetrifft, so zeigten die Acetate immer ein grösseres Fällungsvermögen, die Chloride ein etwas kleineres Fällungsvermögen, als die Sulfate. Fällen daher die Acetate analoger Metalle nur wirkliche Albumine aus Lösungen aus, so werden durch die Sulfate und Chloride auch keine anderen Proteïnkörper als Albumine und diese kaum quantitativ abgeschieden werden. 4. Die Fällungen mit Chloriden führt man immer bei gewöhnlicher Temperatur, Fällungen mit Acetaten und Sulfaten unter Kochen aus. 5. Leichte Metalle eignen sich im Allgemeinen nicht zur Ausfällung von Proteïnkörpern, da sie die wirklichen Albumine nur theilweise abzuscheiden vermögen, und zwar scheint das Fällungsvermögen für analoge Metalle (z. B. Calcium, Strontium, Baryum) mit steigendem Atomgewichte abzunehmen. 6. Betreffs unedler Schwermetalle, zu denen die wichtigsten Fällungsmittel für Proteïnstoffe gehören, ergiebt sich Folgendes: Die Sulfate und Chloride fällen im günstigen Falle nur die wirklichen Albumine; ebenso scheiden die Acetate der zur wirklichen und erweiterten Magnesiumgruppe gehörigen Metalle (Zink, Eisen, Kobalt, Mangan) nur wirkliche Albumine ab, und das Fällungsvermögen scheint mit steigendem Atomgewichte abzunehmen. Bleiacetat (analoge Körper existiren kaum) fällt die Proteïnkörper mit Ausnahme der Propeptone und Peptone, die Acetate des Eisens und Mangans dagegen alle bis auf die Peptone. Auch Kupferacetat zeigt beim Bier ein dem Eisensalz entsprechendes Fällungsvermögen; empfehlenswerth ist das Kupfersalz für Proteïnfällungen nicht, da dasselbe mit verschiedenen Amidosäuren und Säureamiden schwer lösliche Verbindungen bildet. Sämmtliche Proteïnstoffe werden durch Uranacetat und Phosphorwolframsäure abgeschieden; ersteres Reagens kann ausserdem bei Gegenwart von Phosphorsäure etwas Ammoniakstickstoff, Phosphorwolframsäure dagegen den gesammten Ammoniakstickstoff ausfällen. Vom Quecksilber wurden 2 Salze zu den Versuchen herangezogen: das Chlorid, welches alle Proteïnstoffe, ausser Propepton und Pepton, fällt, und das Acetat, das ein ähnliches Verhalten wie das analoge Kupfersalz zeigt. Mit Rücksicht darauf, dass das Quecksilberacetat mit vielen Amin- und Amidverbindungen in Essigsäure unlösliche Körper bildet, ist es für Proteïnfällungen noch weniger geeignet, als das Kupferacetat. Nach dem Verf. können die Edelmetalle zur Abscheidung von Proteïnkörpern keine Verwendung finden, da deren Oxyde zu leicht reducirt werden. 9. Die nach früheren Mittheilungen mit Salzlösungen auszuführenden Fällungen von Eiweisskörpern bezeichnet Verf. als eigentliche Fällungen zum Unterschiede von den uneigentlichen, d. h. solchen, bei denen die Abscheidung der Proteïnstoffe durch Sättigen der Lösung eines Salzes erfolgt. Hierbei scheinen nicht nur die Sulfate des Magnesiums und der sich anschliessenden Metalle (Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan), sondern alle leicht löslichen Sulfate die Albumine und Propeptone auszufällen, wenn die freie Essigsäure (ca. 0,5 Proc.) enthaltende Lösung mit dem Sulfate bei 33—36° gesättigt wird. Auch bei den Sulfaten der Magnesiumgruppe scheint das Fällungsvermögen mit steigendem Atomgewichte abzunehmen. (Ztschr. analyt. Chem. *1898*. 37, 73.) *st*

Vorläufiger Bericht der Commission für Kohlen-Analyse. Von W. A. Noyes, C. B. Dudley und W. F. Hillebrand. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 281.)

Bestimmung von geringen Mengen Alkohol. Von Francis G. Benedict und R. S. Norris. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 293.)

Kritische Studie über die volumetrischen Verfahren zur Bestimmung von Glycerophosphaten. Von H. Imbert und J. Pagès. (Journ. Pharm. Chim. *1898*. 6. sér. 7, 378.)

Löslichkeit des Barythydrates. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 940.)

[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 324.

6. Agricultur-Chemie.

Welches sind die Bestandtheile des als „Alinit" bezeichneten Impfdüngers für Saatgetreide, welcher den Halmfrüchten einen Körnergewichts-Mehrertrag bis zu 40 Proc., auch ohne erhebliche Stickstoffzufuhr, verschaffen soll?

Von H. Lauck.

Verf. beantwortet die lange Frage, abweichend von den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen, dahin, dass der bakterielle Bestandtheil der gewöhnliche Heubacillus, Bac. subtilis, sei; das Substrat sollen besonders verarbeitete, pulverisirte und sterilisirte Kartoffeln bilden. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 2. Abth., 4, 290.) *sp*

Untersuchung 1897er, in Württemberg producirter Gersten.

Von Behrend.

Wie im Vorjahre[10]) kamen an der Versuchsstation für Gährungsgewerbe in Hohenheim württembergische Gersten und zwar 80 Proben aus 23 Oberämtern zur Untersuchung. Dieselben gaben sowohl in Bezug auf Feuchtigkeitsgehalt, Keimfähigkeit, Hektolitergewicht und Proteïngehalt bedeutend bessere Resultate als die Gersten gleicher Provenienz der 1896er Ernte. Die Gersten wurden sowohl direct, als auch nach einmonatlicher Lagerung und Lüftung bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Die Analysen ergaben folgende Durchschnittszahlen:

	Wasser.	Keimungsenergie.	Keimkraft.	Hektolitergewicht.	Gewicht von 1000 Körnern.	Rohproteïn in der Trockensubstanz.	Von je 100 Körnern waren mehlig.	halbglasig.	glasig.
Maximum	20,9	100	100	70,3	—	—	—	—	—
Minimum	13,5	53	66	61,4	—	—	—	—	—
Nach einmonatlicher Lagerung:									
Maximum	14,0	100	100	70,8	51,4	13,3	13	77	93
Minimum	12,1	77	83	61,8	33,2	9,5	0	7	21

Der Einfluss des Trocknens der Gerste auf die Keimkraft war, wie auch im vorigen Jahre, ein sehr günstiger; ebenso hatte die Trocknung das Hektolitergewicht etwas erhöht. Ausser den einheimischen Gersten kamen noch 7 ausländische Braugersten, und zwar 4 ungarische, 1 böhmische, 1 californische und 1 Gerste aus Chile zur Untersuchung, die sich nur in einer Beziehung auffällig von den einheimischen hervorhoben, dass letztere ohne Ausnahme stickstoffarm waren. (Ber. d. technol. Instituts Versuchsstat. f. Gährungsgew. Hohenheim, Februar *1898*.) *p*

Rübenbau in Portugal. Von Lepierre. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 801.)

Zuckerbildung in der Rübe. Von Briem. (Centralbl. Rübenz. *1898*. 6, 466.)

Stickstoffbestimmung im Boden. Von Kuntze. (Ztschr. Rübenz. *1898*. 48, 221.)

Keimfähigkeit des Samens getheilter Rüben. Von Westermeier. (Blätter Rübenbau *1898*. 5, 97.)

Lepidopteren der Mascarenen als Rohrschädiger. Von Bordage. (Sucr. indigène *1898*. 51, 364.)

Chemische Mittel gegen Rübenfeinde. Von Briem. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 6, 520.)

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 34.

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber das Chininglycerophosphat.

Von Moncour.

Chininglycerophosphat wurde nach zwei verschiedenen Methoden erhalten: 1. durch Neutralisiren einer titrirten Lösung von Glycerinphosphorsäure durch eine äquivalente Menge Chinin, 2. durch Doppelzersetzung zwischen einer Lösung von Chininsalz und einer Lösung von glycerinphosphorsaurem Kalk, wobei beide Lösungen in äquivalenten Mengen angewendet wurden. Man erhält in beiden Fällen dieselbe Verbindung in feinen weisen Nadeln, welche an das officinelle Chininsulfat erinnern. Der Körper ist geruchlos, bitter, aber in weit milderem Grade als das Chininsulfat; er ist nur wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem. Die Löslichkeit in Alkohol ist bemerkenswerth: Bei 15° lösen 100 Th. 95° Alkohol wenig mehr als 3 Th. des Salzes, während letzteres sich in siedendem Alkohol in fast allen Verhältnissen löst. In Aether fast unlöslich, löst es sich in Glycerin, und zwar um so leichter, je weniger wasserhaltig dieses ist. Doch ist die geringe Wasserlöslichkeit kein Hinderniss für die medicinische Verwendung etc. dieses Körpers; denn es genügt schon ein sehr geringer Zusatz von organischer oder Mineralsäure, um Lösungen zu erhalten, die relativ reich an Glycerophosphat sind. Die neue Verbindung ist sehr beständig; sie schmilzt bei 154°. Sie ist ein basisches Salz und entspricht der Formel: $O = P\begin{cases} O.C_3H_7O_3 \\ OH.C_{20}H_{24}N_2O_2 \\ OH.C_{20}H_{24}N_2O_2 \end{cases} + 4\,H_2O$. Ihre Eigenschaften sind diejenigen der Chininsalze und der Glycerophosphate; es wird in denselben Dosen und in derselben Weise verordnet, wie das officinelle Chininsulfat. (Journ. Pharm. Chim. *1898*. 6. sér. 7, 384.) *γ*

Ueber indisches und amerikanisches Podophyllharz.

Von Ed. J. Millard.

Seitdem bekannt ist, dass die indische Droge (P. emodi) grössere Ausbeute an Harz liefert, wird dieselbe in zunehmendem Maasse verarbeitet. E. Merck warnt vor der Verwendung eines gelblich-grünen Podophyllins und betont, dass Präparate, welche sich nicht völlig in 10 Th. Weingeist, sowie in 100 Th. Ammoniak lösen, als den Vorschriften des Arzneibuches nicht entsprechend zu verwerfen sind. Die Farbe ist aber jedenfalls kein Kriterium der Reinheit und noch weniger des Ursprunges des Harzes; auch löst ein aus P. emodi sorgfältig bereitetes Harz sich völlig in Alkohol. Wie Verf. findet, giebt das indische Harz mit starker Schwefelsäure eine orange bis rothe Färbung, wenn ein wenig desselben auf einige auf weisser Unterlage befindliche Tropfen der Säure gebracht wird. Das officinelle Harz giebt dagegen mit der Säure eine gelbe bis braune Färbung. Noch sicherer ist folgende Prüfung: Man versetzt 6 grains (0,4 g) des Harzes in einem Reagensglase mit 1 drachm (3 ccm) verdünntem Alkohol 0,920 und 8—10 Tropfen der Kalilösung B. P. (enthält 5,84 Proc. KOH) und schüttelt gelinde. Liegt indisches Harz vor, so wird das Gemisch in wenigen Secunden zu einer halbfesten gelatinösen Masse, sodass das Glas umgekehrt werden kann. Erfolgt dieser Process nicht schnell, so wird das Gemisch bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf es nach dem Erkalten gelatinös sein wird. Das officinelle amerikanische Harz giebt bei gleicher Behandlung eine dunkle Flüssigkeit, welche auch nach Tagen nicht gelatinirt. Eine aus indischem Harz bereitete Tinctur kann erkannt werden, indem man ca. 20 ccm zur Trockne verdampft und dann mit Weingeist und Alkali in angegebenem Verhältnisse erwärmt. — Selbst wenn das indische Harz die gleichen Eigenschaften hat wie das officinelle, so dürfte es doch wegen seiner Neigung, mit Alkali zu gelatiniren, dort nicht in Frage kommen können, wo letzteres angewendet wird. (Pharm. Journ. *1898*, 304.) *w*

Ueber den schwarzen Pfeffer von Mangalore.

Von T. F. Hanausek.

Der bisher in der Literatur unbekannte nach einer in Vorderindien gelegenen Stadt benannte Mangalore-Pfeffer zeichnet sich von dem gewöhnlichen schwarzen Pfeffer schon durch seine Grösse und Schönheit aus. Die entweder runden oder kurz eiförmigen, meist tiefschwarzen Körner sind entweder buchtig- oder netzig-runzelig und zeigen einen Durchmesser von 7 mm. 100 Körner des Mangalore-Pfeffers wiegen 8,6 g gegen 6,2 g der besten anderen Pfeffersorten. Die Asche beträgt 3,4 Proc. Der anatomische Bau der neuen Pfeffersorte ist im Grossen und Ganzen demjenigen des gewöhnlichen Pfeffers ähnlich; charakteristisch für den Mangalore-Pfeffer ist das Parenchym der Fruchtschale, welches den übrigen Pfeffersorten fehlende grosse, weitlumige, stark verholzte, an allen Seiten gleich stark verdickte, schön geschichtete Steinzellen, deren Länge 87,5—120 μ, deren Breite 45—50 μ beträgt, enthält. Die Steinzellen treten entweder einzeln oder häufiger in Gruppen von 2—4, selbst 6 Zellen, welche in einer Zone liegen, auf. Auch die von Tschirch bei gewöhnlichem Pfeffer zuerst beobachtete, auf die innere Sklereïdenschicht folgende, aus gestreckten, stark verdickten Zellen bestehende Gewebeart ist bei Mangalore-Pfeffer vorhanden und zeichnet sich durch mächtiges Aufquellen der Zellwände beim Kochen mit Kalilauge aus. Die Pigmentschicht der Samenhaut wird durch Einwirkung von Kalilauge beträchtlich radial gestreckt. (Ztschr. Untersuch. Nahr.- u. Genussmittel *1898*. 1, 153.) *st*

Analyse des Wurzelstocks und der Würzelchen von Plantago major L.

Von J. Frank Strawinski.

Das Petrolätherextract (0,57 Proc.) hatte eine wachsartige Consistenz und grünlich-gelbe Farbe. Es bestand aus Kautschuk, Wachs und Fett. Aus der filtrirten Lösung des Extractes in heissem Alkohol konnten nach dem Verdampfen des Alkohols sternförmige Krystallgruppirungen, die noch näher untersucht werden sollen, in dem halbfesten Fettrückstande beobachtet werden. Aether gab 0,41 Proc. Extract von dunkler Bernsteinfarbe; auf dem Wasserbade schmolz es nur theilweise. Die wässerige Lösung hiervon enthielt Glukose und eine der Brenzcatechinsäure ähnliche Substanz. Die Prüfung auf Alkaloide und Glukoside lieferte negative Resultate. Der in Wasser unlösliche Theil dieses Extractes war hauptsächlich Wachs. Durch Anwendung von absolutem Alkohol erhielt Verf. 8,60 Proc. eines braunrothen Extractes. Dasselbe enthielt ein Phlobaphen, Spuren von Brenzcatechinsäure, ferner Glukose (1,61 Proc.), Saccharose (0,87 Proc.), Schleimstoffe (aber keine durch Alkohol fällbaren Eiweissstoffe), Pararabinsubstanzen und Phosphate. Eine Behandlung der Wurzel mit Wasser ergab nur schwache Spuren von Tannin, Phlobaphen oder verwandten Stoffen. Stärke wurde durch chemische, wie durch mikrochemische Prüfung nachgewiesen. Die Droge enthielt 6,92 Proc. Feuchtigkeit, der Aschengehalt betrug 24,70 Proc. Die Asche war von röthlich-brauner Farbe, nur zu kleinerem Theile in Wasser löslich. Die qualitative Analyse der Asche ergab die Anwesenheit von Al, Fe, Mg, Mn und K als Chloride, Phosphate und Sulfate. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 189.) *γ*

Untersuchung von Belladonna-Pflaster und der Alkaloidgehalt der Belladonna-Pflaster des Handels. Von Carl E. Smith. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 182.)

Formaldehyd. Von G. L. Taylor. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 195.)

Eucaïn B als locales Anästheticum. Von Reclus. (La Semaine médic. *1898*. 18, 139.)

---

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber Protoplasma und actives Eiweiss.

Von O. Loew.

Die Arbeit richtet sich gegen die Kritik, die Pfeffer in der neuen Auflage seines Handbuches der Pflanzenphysiologie den Anschauungen Loew's und Bokorny's über die Natur des Protoplasmas und dessen Gehalt an activem Eiweiss angedeihen lässt. Es wird Pfeffer vorgeworfen, dass er viele der Thatsachen, die beide Autoren ihren Gegnern seit Jahren entgegen gehalten haben, einfach ignorire. (Botan. Centralbl. *1898*. 74, 5.) *v*

Ueber den Umsatz der Eiweissstoffe in der lebenden Pflanze.

Von E. Schulze.

Verf. fand bei seinen Untersuchungen über den Eiweissumsatz in den Pflanzen in den letzten Jahren, dass während des Keimungsvorganges beim Zerfall der Eiweissstoffe bezw. der bei ihrer hydrolytischen Spaltung zuerst gebildeten Albumosen und Peptone, ein Gemenge von Stickstoffverbindungen entsteht, in welchem aromatische Amidosäuren, Amidosäuren der fetten Reihe und Arginin wahrscheinlich niemals fehlen; ob bei diesem Processe Asparagin und Glutamin in gewisser Menge direct sich bilden, kann zwar in Frage gestellt werden, doch ist es keineswegs unwahrscheinlich. Ein grosser Theil dieser Spaltungsproducte zerfällt weiter im Stoffwechsel der Keimpflanzen; ein dabei entstehender stickstoffhaltiger Rest wird zur synthetischen Bildung von Asparagin und Glutamin, vielleicht auch noch anderer Stickstoffverbindungen, verwendet. Der Zweck des letzteren Vorgangs ist es, diejenigen Eiweisszersetzungsproducte, welche zur Eiweissregeneration nicht direct brauchbar sind, in ein dazu geeignetes Material umzuwandeln. Auch in Pflanzen, welche sich nicht mehr im Keimungsstadium befinden, scheint der Eiweissumsatz sich in ähnlicher Weise zu vollziehen. Auch die Wurzeln und Knollen enthalten ein Gemenge von löslichen, krystallisirbaren Stickstoffverbindungen, welches in seiner Zusammensetzung demjenigen sehr ähnlich ist, das sich in etiolirten Keimpflanzen vorfindet. — Zum Schlusse hat Verf. noch Untersuchungen über die Beziehungen der Kohlenhydrate zum Eiweissumsatz und zur Eiweissbildung in den Pflanzen angestellt und fand, dass auch durch reichliches Vorhandensein von stickstofffreien Reservestoffen die Eiweisssubstanzen in den keimenden Samen nicht vor dem Zerfall geschützt werden. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 24, 18.) *ω*

Ueber Isokreatinin.

Von Jörgen Eitzen Thesen.

Verf. untersuchte das alkoholische Extract des Fleisches von dem gewöhnlichen Dorsch und fand, dass eine grössere Menge von diesem Extracte aus einer kreatininähnlichen Verbindung besteht, welcher er den

Namen Isokreatinin gegeben hat. Als Ausgangsmaterial benutzte Verf. das Fischmehl von Prof. Waage, welches aus reinem Fleische des Lofoten-Dorsches besteht. Aus siedendem concentrirten Alkohol krystallisirt, ist das Isokreatinin ein feines gelbes Pulver, von fast mikroskopischen nadelförmigen Krystallen; aus siedendem Wasser erhält man dasselbe in etwas grösseren Tafeln. Dasselbe schmeckt ziemlich stark bitter mit unangenehmem Nachgeschmack. Beim Erhitzen bleibt es unverändert, verliert nichts am Gewichte bis über 200° C. Bei 230—240° zersetzt es sich, doch ohne zu schmelzen, und bei weiterem Erhitzen verbrennt es. Das Isokreatinin scheint optisch inactiv zu sein. Das Isokreatinin vom Fischfleisch unterscheidet sich also in mehreren wichtigen Beziehungen nicht nur von Liebig's Kreatinin, sondern auch von Stillingfleet-Johnson's Modification; denn alle bis jetzt bekannten Formen des Kreatinins sind farblos. Isokreatinin ist fast dreimal so löslich in kaltem Wasser als Kreatinin. Isokreatinin bildet ein leicht lösliches Pikrat; während die pikrinsaure Verbindung des Kreatinins fast unlöslich, ist für Isokreatinin charakteristisch das in Alkohol fast unlösliche schwefelsaure und das saure oxalsaure Salz. Die Farbenreactionen des Kreatinins treten beim Isokreatinin auch ein; doch entsteht Weyl's Reaction beim Isokreatinin nicht so schnell oder in so grossen Verdünnungen wie beim Kreatinin. Eisenchlorid wird erst beim Erhitzen roth gefärbt. Isokreatinin ändert sich beim Kochen gar nicht, während Kreatinin in Kreatin übergeht. Bei Behandlung des Kreatinins mit Kaliumpermanganat wird nach Neubauer kein Ammoniak abgespalten, während sich reichliche Mengen Methylguanidin bilden. Isokreatinin giebt mit Permanganat viel Ammoniak, aber kein Methylguanidin. Verf. ist der Ansicht, dass das Molecül des Isokreatinins von dem des Kreatinins verschieden ist; jedes der Stickstoffatome scheint an ein besonderes Kohlenstoffatom gebunden zu sein und nicht wie bei Kreatinin zwei Gruppen NH mit einem C. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* **24**, 1.) *ω*

Ueber ein neues Centrifugalfilter und seine Anwendung in der Urologie.

Von Gustav Gaertner.

Der kleine Apparat soll dazu dienen, die centrifugirten Harnsedimente der weiteren Untersuchung durch Trennung von der Flüssigkeit leicht zugänglich zu machen. Ein starkes Reagensglas ist in der Mitte seiner Höhe durchschnitten. Die Schnittränder sind abgeschliffen und mit Messingfassungen versehen, so dass sie durch eine Holländerschraube wieder zum Ganzen vereinigt werden können. Zwischen beide Theile wird eine Scheibe gehärteten Filtrirpapieres, event. durch eine Leinwandscheibe verstärkt, eingefügt, dann der obere Theil mit Harn gefüllt und das Ganze in der Centrifuge behandelt, bis alle Flüssigkeit im unteren Theile sich befindet; es ist dann das Sediment an der oberen Fläche des Filters angesammelt. (Wiener med. Wochenschr. *1898.* 48, 588.)

Ein kleines Saugfilter aus gehärtetem Filtrirpapier dürfte dieselben Dienste leisten. sp

Ueber die Heller'sche Probe zum Nachweise des Blutfarbstoffes im Harn.

Von V. Arnold.

Der Farbstoff, welcher bei dieser Probe dem durch Kochen mit Alkali entstandenen Phosphatniederschlag die Färbung ertheilt, ist nicht Hämatin, wie überall angegeben, sondern dessen Reductionsproduct Hämochromogen. Dies war schon wegen des Gehaltes an reducirenden Stoffen im normalen Harn und der rubinrothen Färbung anzunehmen, und es wurde spectroskopisch bestätigt. Im Spectrum des Hämochromogens ist der erste Streifen, zwischen D und E, so scharf und charakteristisch, dass sein Auftreten allein zum Nachweise genügt. Verf. empfiehlt in allen Fällen, die Heller'sche Probe durch die spectroskopische Prüfung des Niederschlages zu ergänzen. Es gelingt dann der Nachweis noch sicher in Fällen, wo er sonst unsicher bleibt. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 283.) *sp*

Ueber die Wirkung einiger narkotischer Stoffe auf die Blutgase, die Blutalkalescenz und die rothen Blutkörperchen.

Von Thomas.

Nachdem früher gezeigt war, dass die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Infection beispielsweise durch Alkoholgenuss beträchtlich herabgesetzt wird, und als Ursache hiervon die Veränderung des Blutserums in seinem Verhalten gegen Bakterien erkannt war, gelten die vorliegenden Untersuchungen der Frage, welche Bestandtheile des Blutes eine Aenderung erleiden. Es zeigte sich, dass bei acuter Alkoholintoxication Kohlensäure sowie Alkalescenz herabgesetzt werden, beides bedingt durch Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren; bei chronischem Alkoholismus kommen diese Veränderungen erst nach Monaten zur vollen Geltung. Aether wirkt bei subcutaner Injection wie Morphium und Chloral, indem der Sauerstoffgehalt des Blutes herabgesetzt wird, während CO_2 und Alkalescenz nahezu unverändert bleiben. Bei Inhalation bewirkt er ausser Verminderung des Sauerstoffs Steigerung des CO_2-Gehaltes, nicht aber der durch Titration ermittelten Alkalescenz; die Zahl der rothen Blutkörperchen nimmt in Folge von Eindickung bis auf das Doppelte zu. Chloroform scheint die Alkalescenz herabzusetzen. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* 41, 1.) *sp*

Zur klinischen Bestimmung der Alkalescenz des Blutes.

Von C. S. Engel.

Um das Princip der Methode von Loewy-Zuntz beizubehalten, dabei aber möglichst wenig Blut ohne Verringerung der Genauigkeit anzuwenden, benutzt Verf. eine Capillarpipette, deren Capillare 0,5 ccm fasst und in 10 Th. getheilt ist, während eine daran anschliessende birnenförmige Erweiterung 99 mal so viel fast. Die Pipette wird bis zur Marke 0,05 mit Blut, dann bis zur Marke 5,0 mit der Verdünnungsflüssigkeit vollgesogen, dann der ganze Inhalt mit Weinsäure unter Anwendung von Lacmoïdpapier als Indicator titrirt. Als Verdünnungsflüssigkeit benutzt Verf. destillirtes Wasser, das natürlich völlig neutral sein muss, die Weinsäurelösung wählt er $\frac{n}{75}$. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 308.) *sp*

Untersuchungen über die Proteïnstoffe. Von Franz Hofmeister. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* **24**, 159.)

Ueber die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen. Von Erich Harnack. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* **24**, 115.)

Einwirkung des Weinkahmes auf Sorbit. Von Gabriel Bertrand. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. **19**, 302.)

Untersuchungen über die Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure in verschiedenen Pflanzen. Von A. Hébert. (Bull. Soc. Chim. *1898.* 3. sér. **19**, 310.)

Das Vanadium und seine Verbindungen. Ihre chemischen Eigenschaften in Anwendung auf die Therapeutik. Von Laran. (Les nouv. remèdes *1898.* **14**, 130.)

Ueber die Schicksale des Hämoglobins im Organismus. Von Schurig. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 29.)

Ueber Bildung von Harnstoff aus Oxaminsäure im Thierkörper. Von Leo Schwarz. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 60.)

Zur Lehre von der Wirkung der Salze. 7. Mittheilung: Die Allgemeinwirkung der Salze. Von Egmont Münzer. (Arch. experiment. Pathol. *1898.* **41**, 74.)

Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn. Von Heinrich Rosin. (Wien. klin. Wochenschr. *1898.* **11**, 269.)

Ueber den Halogenstoffwechsel und seine Bedeutung für den Organismus. Von F. Blum. (Münchener medicin. Wochenschr. *1898.* **45**, 335.)

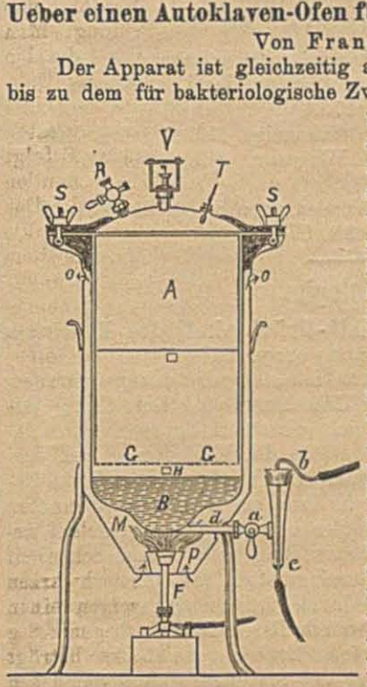
Ueber die Veränderung des Tetanusgiftes im Thierkörper und seine Beziehung zum Antitoxin. Von Ferdinand Blumenthal. (D. med. Wochenschr. *1898.* **24**, 185.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber einen Autoklaven-Ofen für bakteriologische Laboratorien.

Von Francesco Abba.

Der Apparat ist gleichzeitig als Dampfkochtopf und als Autoklave bis zu dem für bakteriologische Zwecke meist nur erforderlichen Drucke von $^1/_2$ at zu benutzen. Ein Cylinder *AB* aus Kupferblech, innen verzinnt, trägt oben, mittelst Scharniers befestigt, einen Deckel, der mit den Schrauben *S* und mittelst eines eingefügten Gummiringes dampfdicht angepresst werden kann. Unten endigt er in den Wasserbehälter *B*. Eine im Innern befindliche, durch Scheidewände theilbare Metallschachtel mit durchlöchertem Boden *GG* dient zur Aufnahme der zu sterilisirenden Gegenstände und wird von 4 Vorsprüngen *H* getragen. Der Deckel hat 3 Löcher, eins mit dem Hahn *R*, eins mit dem Sicherheitsventil *V*, eins für das Thermometer *T*. Vom Boden geht ein ganz aus Metall hergestellter Apparat *bc* ab, der durch Hahn *a* mit dem Wasser im Ofen verbunden oder abgesperrt werden kann. Boden und Verticalwand des Ofens sind von einem Metallmantel *M* umkleidet, aus dessen Oeffnungen *O* die Verbrennungsgase bezw. die erwärmte Luft ihren Austritt nehmen. Die Handhabung des Apparates, um entweder Temperatur von ca. 100° bei constantem Niveau des Wasserbehälters oder bei geschlossenem Apparate eine dem höheren Drucke entsprechende Temperatur bis 112° C. zu erzielen, ist leicht ersichtlich. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* **23**, 462.) *sp*



Ueber die desinficirende Kraft des Largins (einer neuen Silbereiweissverbindung) gegenüber dem Gonococcus.

Von C. Pezzoli.

Largin ist eine Silbereiweissverbindung, hergestellt von Dr. Lilienfeld & Co., Wien, deren Eiweisscomponente ein in wässerigem Alkohol lösliches Spaltungsproduct aus Paranucleoproteïden ist. Dieses wird in

alkoholischer Lösung mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat behandelt, wobei Largin als weissgraues Pulver resultirt. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht (bis 10,5 Proc. bei Zimmertemperatur) zur klaren gelbgefärbten Lösung löslich, ferner in Glycerin, Blutserum, nativem Eiweiss, Alkali- und Acidalbuminaten, Peptonlösungen etc., und wird aus der wässerigen Lösung, deren Reaction schwach alkalisch ist, weder durch Chloride noch durch Eiweiss gefällt. Der Silbergehalt beträgt 11,101 Proc., also mehr als bei allen bisher bekannten Silbereiweisspräparaten. Dem entsprechend soll auch die Wirkung auf den Gonococcus, bei Versuchen mit 2-proc. Agar unter Zusatz von steril aufgefangener Hydrocelenflüssigkeit als Nährboden, stärker bezw. schneller bezüglich der Abtödtung und der Verschlechterung des Nährbodens sein. Auch soll Largin tiefer als alle anderen derartigen Präparate in todtes Organgewebe eindringen. (Wiener klin. Wochenschr. *1898.* 11, 260.) *sp*

Ueber Sporenbildung bei Weinhefen russischer Herkunft.

Von A. W. Nastjukow.

Während die relative Sporenbildung der französischen Weinhefen durch Marx, die der deutschen durch Aderhold behandelt wurden, finden sich über russische Weinhefen in der Literatur keine Daten. Verf. beobachtete die Sporenbildung bei Hefen junger Weine 1896er Weinlese, welche für diesen Zweck während der stürmischen Gährung oder bald darauf entnommen wurden. Er beobachtete die Sporenbildung der Hefen von Wein aus Bessarabien, der Krim, aus Kaukasien und aus dem Podol'schen Gouvernement und kam zu dem Schlusse, dass 1. die russischen Hefen mehr Zeit zur Sporenbildung bedürfen, als die von Marx beschriebenen französischen Hefen. Von 35 Arten bildeten 15 nach 48 Stunden bei 25° C. Sporen, 13 erst nach 72 Stunden bei 15° C.; die übrigen Arten bildeten entweder in sehr verschiedenen Zeiträumen oder auch gar keine Sporen. 2. Die bessarabischen Hefen sind weniger beständig gegen äussere Einflüsse als die krimschen, kaukasischen und podolischen Hefen. 3. Die örtlichen Weinreben geben eine grössere Anzahl Arten von Hefen als die ausländischen. 4. Alle einheimischen Weinreben enthalten eine Art, welche bei 15° C. Sporen bildet, bei 25° dagegen in derselben Zeit keine Sporen giebt, was bei Weinreben ausländischer Herkunft nicht beobachtet worden ist, d. h. die günstigste Temperatur für Sporenbildung russischer Weinhefe liegt unter 25° C. 5. Alle einheimischen Weinhefen enthielten eine Art, welche bei 15° und 25° C. in gleichen Zeiträumen Sporen gab. 6. Aus der Zahl der bessarabischen Hefen bedarf mehr als die Hälfte derselben zur Sporenbildung bei 25° C. eines Zeitraumes von 72 und mehr Stunden. (Techn. sbornik *1898.* 9, 6.) *Bz.*

Ueber die Giftigkeit des Kohlenoxyds. Von N. Grehant. (Gas World *1898.* 28, 852.)

Die Rieselfelder der Stadt Freiburg i. B. Chemische und bakteriologische Untersuchungen der Canalflüssigkeit und der Drainwässer. Von Otto Korn. (Arch. Hyg. *1898.* 32, 173.)

Coli- und Typhusbakterien sind einkernige Zellen. Ein Beitrag zur Histologie der Bakterien. Von A. Wagner. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 23, 433, 489.)

Verfahren zur Bestimmung der Virulenz von Staphylococcen. Von J. L. Beyer. (Allg. med. Centralz. *1898.* 67, 305.)

12. Technologie.

Einfluss des Antimons auf die Kalt-Brüchigkeit des Messings.

Von Erwin S. Sperry.

Die Bildung von Rissen im Metall ist einer der unangenehmsten Missstände beim Walzen. Eine Reihe Ursachen für die Entstehung derselben ist bekannt, und sie lassen sich grösstentheils vermeiden, dagegen ist der Einfluss fremder Elemente in der Legirung so gut wie unbeachtet oder wenigstens unverstanden geblieben. Oft ist diese Erscheinung allein den Unreinigkeiten in dem zur Legirung benutzten Kupfer zuzuschreiben; da Elektrolytkupfer verwendet wurde, so fiel der Verdacht hauptsächlich auf eine Beimengung von Antimon. Zum Zwecke der Untersuchung wurden Messingplatten aus feinstem Lake-Kupfer und raffinirtem Zink mit wechselnden Antimonmengen hergestellt, dann das Verhalten beim Walzen und durch Beschaffenheit des Bruches geprüft. Man wählte absichtlich die härteste Legirung aus 60 Proc. Kupfer und 40 Proc. Zink, damit der Einfluss des Antimonzusatzes deutlicher hervortreten sollte. Die Zusätze betrugen 0, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,65 Sb. Während Kerl auf Grund englischer Versuche angiebt, dass 0,001 Proc. Antimon im Kupfer das Messing für Draht und Blech untauglich mache, findet der Verf., dass sich Messing mit 0,006 (also aus Kupfer mit 0,01 Proc. Sb) noch befriedigend verwalzen lasse; bei weicheren Legirungen wird der Einfluss derselben Menge noch weniger schädlich sein. Eine Reihe Photographien von Brüchen beweisen, dass sich durch die Bruchbeschaffenheit Mengen von 0,02 Proc. Antimon sicher erkennen lassen. Da verschiedene Elektrolytkupfer von 0,001—0,08 Proc. Sb enthalten und meist ungeprüft zum Messing verwendet werden, so erklärt sich hieraus die theilweise Unbeliebtheit des Elektrolytkupfers. (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. Febr. Meet. *1898.*) *nn*

Drüsenartige Partikel im Calciumcarbid.

Im Calciumcarbid — speciell demjenigen, welches aus Amerika stammt — kommen oft kleine Klumpen von metallglänzendem, grauweissem Aussehen vor. Diese sind der Luft und dem Wasser gegenüber durchaus unangreifbar, nur Königswasser kann auf die Klumpen vollständig einwirken. Diese sind aus 26,4 Proc. Si und 73,6 Proc. Fe zusammengesetzt. Wenn es eine chemische Verbindung sein sollte, würde die Formel Fe_7Si_5 sein. Die Verbindung ist deutlich magnetisch. Das Silicium rührt hauptsächlich vom Kalk und Koks her. Das Eisen kann indessen nicht alles hiervon stammen, indem die Klumpen oft recht häufig und in verhältnissmässig grosser Anzahl auftreten; wahrscheinlich giebt die eiserne Einfassung der obersten Elektrodenkohlen bei der hohen Wärme etwas ihres Eisens ab. (Schwed. teknisk Tidsskrift *1898.* 28, 24.) *h*

Die Verwerthung des Steinkohlentheers in den Gasanstalten durch Destillation.

Von J. Elles.

Der Verf. giebt eine ausführliche Beschreibung der Theerdestillationsanlage auf dem Gaswerke zu Detroit, Mich. Vor dem Einbringen in die Destillationsblase wird der Theer durch Dampf auf 100° erhitzt und so 12 Stunden stehen gelassen. Die aus Stahl gefertigte Blase zur Verarbeitung von 20000 l Theer auf einmal wird indirect geheizt. Aus 20000 kg Theer werden gewonnen: 640 kg Leichtöl (bis 230°), 1500 kg Schweröl (bis 275°), 17500 kg Pech und 360 kg Ammoniakwasser. Eine Destillation dauert 17 Stunden und verbraucht ca. 1 t Kohlen. (Amer. Gaslight. Journ. *1898.* 68, 411.) *bb*

Erfahrungen mit trockenen Vorlagen.

Von H. Kendrick.

Die einzelnen Retorten waren von der Vorlage durch Drosselklappen abschliessbar, die in die Sattelrohre eingesetzt waren und beim Oeffnen der Retorte vom Arbeitsflur aus geschlossen und nach erfolgter Ladung wieder geöffnet wurden. Die Erfahrungen waren nicht günstig. Nachdem die erste Schwierigkeit — zahllose Steigrohrverstopfungen — überwunden war, erschwerte dicker Theer den Gang der Drosselklappen so sehr, dass ihre Axen häufig brachen. Als sich endlich die ganze Vorlage sammt den Leitungen mit Pech verstopften, ersetzte man die trockenen Vorlagen durch nasse, obwohl auf vielen anderen Werken die Erfahrungen mit trockenen Vorlagen günstige waren. Die gesammten Schwierigkeiten verschwanden mit der Einführung der nassen Vorlagen. (Journ. Gaslighting *1898.* 71, 471.) *bb*

Ein geschlossener automatischer Reiniger,

Von Beatley.

Der in Form eines Trichters construirte Reiniger ist oben und unten durch Drehklappen gasdicht abgeschlossen. Durch die obere Drehklappe wird fortwährend frische Reinigungsmasse in den Kasten hineingegeben und mittelst eines Vertheilers gleichmässig darin vertheilt. Durch die untere Drehklappe fällt fortwährend ebensoviel von der nur theilweise gesättigten Masse heraus, als oben aufgegeben wird. Diese Masse wird durch ein Förderband in die Höhe gehoben, fällt in einem senkrecht angeordneten Rohre einem Strome heisser Luft entgegen und soll dadurch vollkommen regenerirt werden. Die regenerirte Masse wird durch ein zweites Förderband in einen über dem Reiniger angeordneten Fülltrichter gehoben, von wo sie wieder in den Kreislauf eintritt. Die Construction ist durch Zeichnungen erläutert. (Amer. Gaslight. Journ. *1898.* 68, 415.)

Der Vorschlag ist beachtenswerth. Es wäre aber noch festzustellen, ob die Kosten des Verfahrens nicht höher werden, als die des gegenwärtig üblichen. Ferner müsste dem bei der Regeneration durch heisse Luft ausgetrockneten Material vor dem Wiedereinbringen in den Reiniger die nöthige Feuchtigkeit wieder zugeführt werden. bb

Kohlensäure-Entwickelung aus Nachproduct-Füllmassen.

Von Claassen.

Diese Erscheinung tritt hauptsächlich bei hoher Temperatur der Masse (80° und mehr) ein, ist schon bei 60° nicht mehr zu beobachten und beruht auf Zersetzungen organischer Stoffe, die besonders aus schlechten und faulen Rüben herrühren, deren Säfte nicht gehörig mit Kalk behandelt wurden. Der jüngst von Laxa beschriebene thermophile Bacillus hat jedenfalls nichts mit ihr zu thun. (Centr. Zucker. *1898.* 6, 485.) λ

Sterilisiren von Flüssigkeiten.

Von Hausser.

Verf. hat hierzu die Anwendung von Kieselguhr bewährt gefunden (jedoch wohl übersehen, dass diese längst bekannt und im Grossen und Kleinen angewendet ist!). (Journ. fabr. sucre *1898.* 39, 13.) λ

Zu Ranson's Verfahren.

Von Gallet.

Verf. wendet sich nochmals energisch gegen Ranson's Veröffentlichungen, die er als unrichtig, irreführend und als blosse Reclamen bezeichnet, denen eine Art wissenschaftliches Mäntelchen umgehängt ist. (Sucr. Belge *1898.* 51, 338.)

Dass Ranson von seinen eigenen Landsleuten so scharf kritisirt und so wenig ernst genommen wird, ist jedenfalls ein charakteristisches Zeichen! λ

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