Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. August 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 69.) No. 25. Jahrgang XXII.

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

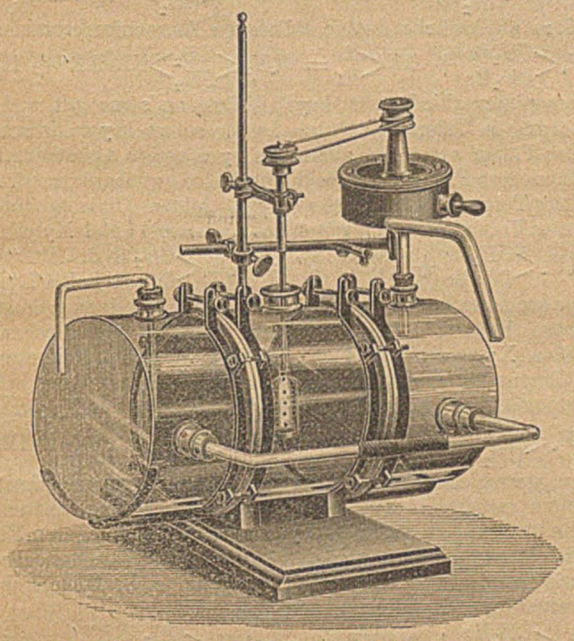
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ein Dialysirapparat.

Von M. Siegfried.

Der Apparat besteht aus drei, mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krempen versehenen Glasgefässen, zwischen denen zwei durch Gummiringe gedichtete Scheiben von Pergamentpapier mittelst federnder, an den Krempen anliegender, durch vier Schrauben zusammengepresster Messingringe wasserdicht befestigt sind. Die beiden äusseren Gefässe haben je einen seitlichen und einen oberen Tubus. Die seitlichen Tuben communiciren in der in der Abbildung ersichtlichen Weise. Das mittlere Gefäss hat oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer geht, welcher mittelst Wasserturbine bewegt wird. Mittelst eines auf den oberen Tubus des einen seitlichen Gefässes aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfliessende Wasser in den Apparat geleitet, während der Ueberfluss durch das nach unten gebogene Ende



des T-Rohres nach aussen tritt. Das durch das eine seitliche Gefäss einfliessende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefässe durch die Verbindungsröhren in das andere seitliche Gefäss, aus dem es durch den oberen Tubus abfliesst. Die zu dialysirende Flüssigkeit lässt sich während des Dialysirens fortwährend beobachten und wird durch den Rührer unausgesetzt gemischt, so dass die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminirt wird. — Der beschriebene Apparat wird durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig ausgeführt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1825.) *w*

Ein neuer Absaugkolben.

Von R. Walther.

Der Vorzug dieses Kolbens besteht in dem trichterförmigen Kolbenhals. In diesen legt man den eigentlichen Trichter; der luftdichte Verschluss wird mit Hülfe eigens angefertigter Gummiringe mit Luftfüllung erreicht. Nur ein solcher Ring ist nöthig, da derselbe für alle Kolben- und Trichtergrössen passt. Durch das Eigengewicht des aufgesetzten Trichters wird der Ring zusammengedrückt und bildet so nach dem Verbinden mit der Luftpumpe einen unbedingt dichten Verschluss. (Pharm. Central-H. *1898*. 39, 550.) *s*

2. Anorganische Chemie.

Ueber Lösungen der Alkalisilicate.

Von L. Kahlenberg und A. T. Lincoln.

Die Verf. finden die Folgerung F. Kohlrausch's, dass die Natriumsilicate in ihren Lösungen hydrolytisch in Natriumhydroxyd und colloidale Kieselsäure gespalten sind, durch Bestimmung der Gefrierpunkte dieser Lösungen bestätigt. Die Gefrierpunkte und die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen der Silicate des Kaliums, Lithiums, Rubidiums und Cäsiums zeigen, dass auch diese Salze durch Wasser in gleicher Weise zerlegt werden. Silicate von der allgemeinen Formel M_2SiO_3 und $MHSiO_3$ sind vollständig hydrolytisch dissociirt, wenn ein Gramm-Molecül in 48 l enthalten ist, und Silicate $M_2Si_5O_{11}$ sind bei einem Gehalte von 1 Gramm-Molecül in 128 l vollständig zersetzt. Da fast in allen natürlichen Wässern Silicate und zwar in grösserer Verdünnung als die angegebenen vorhanden sind, so ist wohl sicher, dass die natürlichen Wässer stets colloidale Kieselsäure enthalten. Dies hat zweifelsohne mineralogisches Interesse und zwar hinsichtlich der Bildung verschiedener kieseliger Ablagerungen und der in Felsarten durch die Wirkung des Wassers erfolgten Veränderungen. Ebenso dürfte dieses Ergebniss pflanzenphysiologisch verwerthbar sein zur Erklärung der Aufnahme verschiedener Bodenbestandtheile durch die Pflanzen. (Chem. News *1898*. 78, 41.) *w*

Ueber die Werthigkeit der Ceritmetalle.

Von W. Muthmann.

Auf Grund krystallographischer Untersuchungen sind wiederholt Bedenken gegen die Dreiwerthigkeit des Cers, Lanthans und Didyms geäussert worden, besonders von Wyrouboff. Verf. suchte die Frage nach der Werthigkeit dieser Metalle mit Hülfe der von Ostwald und seinen Schülern ausgearbeiteten physikalisch-chemischen Methoden zu entscheiden und erhielt Resultate, die unzweifelhaft für die Dreiwerthigkeit sprechen. Weiter konnte die Löslichkeit des wasserfreien Cerchlorids in absolutem Alkohol zur Bestimmung des Moleculargewichtes dieses Körpers nach der Methode der Siedepunktserhöhung benutzt werden, wobei Resultate erzielt wurden, welche die Frage endgültig zu Gunsten der Trivalenz der sog. seltenen Erdmetalle entscheiden. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1829.) *w*

Ueber Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen.

Von C. v. Schele.

Verf. beschreibt die Isolirung des Praseodidyms (oder Praseodyms), bekanntlich ein Bestandtheil des früher als einheitlich angenommenen Didyms, aus dem Monazit und erbringt Belege dafür, dass die Einheitlichkeit desselben mit Unrecht angezweifelt worden ist. Das Praseodidym ist ein Grundstoff, der sich in seinem chemischen Verhalten am meisten an das Lanthan und an das dreiatomige Cerium anzuschliessen scheint. Das Atomgewicht des Elements wurde zu 140,40 ermittelt. Das Praseodidym liefert zwei Oxyde, ein grünes Pr_2O_3 und ein schwarzes PrO_2, von denen nur das erstere salzbildend ist. Das Superoxyd PrO_2 wird beim Glühen von fein zertheilten Praseodidymsalzen an der Luft oder in Sauerstoffgas als schwarzes Pulver erhalten. Bei starkem Erhitzen giebt es Sauerstoff ab und geht in das grüne Oxyd über. Mit Salzsäure giebt es Chlor, mit anderen Säuren Sauerstoff. Das Praseodidymoxyd Pr_2O_3 resultirt bei Reduction des Superoxydes und ist grün, etwas gelbstichig. Es nimmt Kohlensäure aus der Luft auf und geht beim Erhitzen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kaliumchlorat in Superoxyd über. In seinen Eigenschaften ähnelt es dem Lanthanoxyd. Weitere Mittheilungen über das Praseodidym werden folgen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 17, 310.) *w*

Ueber den Krystallwassergehalt des Manganosulfates.

Von W. Schieber.

In vielen der ausführlichen Handbücher der Chemie findet sich die Angabe, dass das Manganosulfat je nach den Bedingungen der Entstehungsweise 7, 6, 5, 4, 3, 2 und 1 Mol. Krystallwasser binden solle. Verf. hat nun alle einschlägigen Beobachtungen nachgeprüft und folgende Resultate erhalten: 1. Manganosulfat scheidet sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Mol. Krystallwasser ab. 2. Manganosulfat mit 4 Mol. Krystallwasser ist

dimorph. 3. Manganosulfat mit 6, 3 und 2 Mol. Krystallwasser existirt nicht. (Monatsh. Chem. *1898*. 19, 280.) *β*

Zur Kenntniss der Amalgame.

Von W. Kerp.

Der Verf. ist mit einer eingehenden Untersuchung der Amalgame beschäftigt und berichtet in der vorliegenden ersten Abhandlung über Natriumamalgam. Dasselbe wurde durch Zusammenschmelzen erhalten und ein etwa 2,5—3-proc. Präparat verwendet, welches eine fein krystallinische, körnige, sehr harte und spröde, silberglänzende Masse darstellte. Durch Auflösen dieses festen Amalgams in Quecksilber bei höherer Temperatur und Abkühlen krystallisirt innerhalb eines Intervalls 0—100° stets ein Amalgam in langen, glänzenden Nadeln aus, welches die Zusammensetzung $NaHg_5$ hat und unzweifelhaft ein einheitliches Individuum ist. Das Amalgam besitzt keinen definirten Schmelzpunkt. Auffallend ist die überaus geringe Löslichkeit des Natriums, Kaliums, Baryums und Strontiums in Quecksilber, welche Verf. auf 100 Th. Amalgam, wie folgt, ermittelte:

	K	Na	Ba	Sr
bei 0°	0,25	0,544	0,17	—
bei gewöhnlicher Temperatur	0,45	0,643	0,33	0,90—1,00.

Ueber 100° nimmt die Löslichkeit des Natriums bedeutend zu, so dass die Concentration des flüssigen Amalgams bei 138° mindestens 2,25 Proc. Na beträgt. Verf. berichtet weiter noch über Versuche betr. Kalium-, Baryum- und Strontiumamalgame, die indess noch nicht zum Abschluss gelangt sind. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 17, 284.) *w*

Ueber colloidales Quecksilber.

Von A. Lottermoser.

Im Anschluss an die Untersuchung des Verf. und E. v. Meyer's[1]) über colloidales Silber hat Verf. jetzt auch das Quecksilber in löslichem (coll.) Zustande erhalten. Die stark verdünnte Lösung von Mercuronitrat wird in die ebenfalls verdünnte Lösung von Stannonitrat unter Umrühren eingegossen (wobei beide Lösungen nur so viel freie Säure enthalten dürfen, dass die Ausscheidung basischer Salze vermieden wird). Es bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit. Das Verhältniss der Nitrate entspricht $2\,(HgNO_3 + 2\,H_2O) + Sn(NO_3)_2$, doch ist ein ziemlich bedeutender Ueberschuss an Stannonitrat anzuwenden, da sich sonst das colloidale Quecksilber leicht verändert. Man salzt nun das colloidale Quecksilber mittelst einer conc. Ammoncitratlösung aus, wobei ein ganz feiner schwarzer Niederschlag erkennbar wird, und neutralisirt mit Ammoniak unter Rühren und Vermeidung starker Erwärmung. Der Niederschlag, von dem die überstehende Flüssigkeit abgehebert ist, wird im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so silberglänzende Stücke, welche sich in Wasser mit tiefblauer Farbe lösen. Dem so dargestellten colloidalen Quecksilber haftet noch etwas Zinn an, das wegzubringen bis jetzt nicht gelang. Die Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul hat das Verfahren zum Patent angemeldet. Wie Verf. weiter noch mittheilt, hat er durch Einwirkung der Halogene auf eine colloidale Quecksilberlösung auch die Quecksilberhalogene in colloidalem Zustande erhalten. (Journ. prakt. Chem. *1898*. 57, 484.) *w*

Ueber Ozomolybdate (Permolybdate). Von W. Muthmann und W. Nagel. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1836.)

Ueber Alkalithiosulfate des Kupfers. Von A. Rosenheim und S. Steinhäuser. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1873.)

Ueber die Cuprosammoniumbromide und die Cuprammoniumsulfocyanate. Von Th. W. Richards und B. Sh. Merigold. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 17, 245.)

Studien über die Constitution von Bleisalzen in wässerigen Lösungen. Von H. Fr. Fernau. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 17, 327.)

Ueber die Alaune des Titansesquioxyds. Von A. Piccini. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898*. 17, 355.)

3. Organische Chemie.

Ueber Hexaäthylbenzol.

Von P. Jannasch und A. Bartels.

Das nach früherer Mittheilung der Verf.[2]) durch Einwirkung von Aethyläther und Aluminiumchlorid auf Benzol erhaltene Hexaäthylbenzol krystallisirt aus Alkohol in grossen, verzweigten Nadeln, schmilzt bei 126° und siedet bei 298—299°. Es löst sich in concentrirter und rauchender Schwefelsäure, wird aber beim Eintragen der Lösung in viel Wasser grösstentheils unzersetzt wieder ausgeschieden. Durch Nitriren in der Kälte liefert das Hexaäthylbenzol ein bei 144° schmelzendes Dinitrotetraäthylbenzol, das bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure eine bei 92° schmelzende Diamidobase giebt. Beim Nitriren scheinen die Nitrogruppen in die Parastellung getreten zu sein. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1716.) *w*

Ueber das Vorkommen von Methylpentamethylen in kaukasischem Petroleumäther.

Von O. Aschan.

Markownikow und Spady haben bereits früher in der kaukasischen Naphtha einen von ihnen Hexanaphthen genannten, bei 69—70° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoff nachgewiesen, dessen Identität mit Methylpentamethylen durch spätere Untersuchungen von Markownikow und von Kijner ziemlich wahrscheinlich geworden ist. Einen sicheren Beweis dafür, dass thatsächlich in der bei etwa 71° siedenden Fraction des kaukasischen Petroleumäthers Methylpentamethylen enthalten ist, erbringt Verf. durch Behandeln dieser Fraction mit rauchender Salpetersäure, wobei als Hauptproduct der Oxydation Bernsteinsäure und Essigsäure erhalten wurden. Dies ist nur vereinbar mit dem Vorhandensein von Methylpentamethylen in der Fraction:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + CH_3COOH.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1803.) *w*

Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku.

Von O. Aschan.

Wie Verf. erweist, besteht die bei 57—59° constant siedende Fraction des russischen Petroleums aus Diisopropyl oder Tetramethyläthan $(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$, welches zuvor nur ausschliesslich synthetisch erhalten worden ist. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1801.) *w*

Anwendung des *o*-Xylylenbromids zur Charakterisirung von Basen.

Von M. Scholtz[3]).

Das *o*-Xylylenbromid ist sehr geeignet zur Charakterisirung von Aminen, welche sich in Bezug auf ihr Verhalten gegen den Körper in 8 Gruppen eintheilen lassen: 1. Primäre aliphatische Amine reagiren unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisoindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillirbare Flüssigkeiten von basischem Charakter:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2NR = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NR + 2\,HBr.$$

2. Secundäre aliphatische Amine führen zu Ammoniumbromiden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + HN<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NBrRR' + HBr.$$

Diese Ammoniumverbindungen krystallisiren meistens gut und werden aus der Lösung in Chloroform durch Aether sofort krystallinisch gefällt. In einzelnen Fällen entstehen allerdings syrupartige Ammoniumbromide, die aber durch ihre Platin- oder Golddoppelsalze gut charakterisirt werden können. 3. Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter directer Vereinigung von 2 Mol. des Amins mit 1 Mol. Xylylenbromid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,NRR'R'' = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NBrRR'R''\\CH_2.NBrRR'R''\end{matrix}.$$

4. Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenimins, doch besitzen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften. 5. Primäre aromat. Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,H_2NR = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2NH.R\\CH_2NH.R\end{matrix} + 2\,HBr.$$

6. Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagiren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid; bei längerem Erwärmen erfolgt Zersetzung des Bromids. 7. Secundäre aromatische Amine (ebenso wie gemischt aromatisch-aliphatische, z. B. Monomethylanilin) bilden Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,HNRR' = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NRR'\\CH_2.NRR'\end{matrix} + 2\,HBr.$$

8. Tertiäre aromatische Amine (auch gemischt aromatisch-aliphatische, wie Dimethylanilin) reagiren überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1707.) *w*

Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

Von L. Gattermann und W. Berchelmann.

Gattermann theilte unlängst mit[4]), dass durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt Phenolätheraldehyde entstehen. Wie die Verf. jetzt constatiren, ist die Reaction auch auf die freien Phenole anwendbar, und so gelingt die Synthese von Oxyaldehyden recht gut, in manchen Fällen mit fast theoretischer Ausbeute. Die Aldehydgruppe tritt hierbei in die Parastellung zum Hydroxyl; so resultirt aus Phenol der *p*-Oxybenzaldehyd, aus *o*-Kresol der *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd $C_6H_3.\overset{1}{OH}.\overset{2}{CH_3}.\overset{4}{COH}$, aus *m*-Kresol der Aldehyd $C_6H_3.OH.CH_3.COH$, aus Thymol der Aldehyd $C_6H_2.\overset{1}{OH}.\overset{3}{CH_3}.\overset{6}{C_3H_7}.\overset{4}{COH}$, aus *α*-Naphthol der 1,4-Oxynaphthaldehyd $C_{10}H_6<\begin{matrix}\overset{1}{OH}\\\overset{4}{COH}\end{matrix}$ etc. Der Tiemann-Reimer'schen Synthese gegenüber hat diejenige der Verf. u. A. die Vorzüge, dass die Ausbeuten weit bessere sind, dass nur ein einziges der möglichen Isomeren sich bildet, dass stets nur eine Aldehydgruppe eingeführt wird, und dass die Reaction

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 305. [2]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 105.

[3]) Chem.-Ztg. *1898*. 22, 293.

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 167.

auch mit Phenolen, wie z. B. α-Naphthol und Pyrogallol, gelingt, welche nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction keinen Oxyaldehyd liefern. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1765.) *w*

Ueber die Constitution des Sesquichlorhydrates der Blausäure und dessen synthetische Verwendung.

Von L. Gattermann und W. Schnitzspahn.

Im weiteren Verfolg der mittelst Blausäure ausgeführten Aldehydsynthesen *(vergl. vorstehendes Referat)* gelangten die Verf. zu dem Ergebniss, dass das durch Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigäther leicht quantitativ zu erhaltende Sesquichlorhydrat der Blausäure $2\,HCN + 3\,HCl$, ein fester, geruchloser und kaum giftiger Körper, als das salzsaure Salz eines Dichlormethylformamidins $CH{<}^{NH}_{NH.CHCl_2}.HCl$ aufzufassen ist. Bei Einwirkung des Sesquichlorhydrats auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht das salzsaure Salz des Benzhydrylformamidins $CH{<}^{NH}_{NH.CH(C_6H_5)_2}.HCl$, welches beim Kochen mit alkohol. Kali Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$ lieferte. Mit Toluol giebt das Sesquichlorhydrat der Blausäure das salzsaure Tolhydrylformamidin, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali zu dem bei 93° schmelzenden Tolhydrylamin $NH_2.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ führte. Aus Dimethylanilin und dem Sesquichlorhydrat wurde die Leukobase des Krystallvioletts, d. i. das Hexamethyltriamidotriphenylmethan erhalten, wonach das primär entstandene Benzhydrylaminderivat noch mit einem dritten Molecül Dimethylanilin reagirt:

$$(CH_3)_2N.C_6H_5 + NH_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 = CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + NH_3.$$

Diese Synthese ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, zum Patent angemeldet. Analoge Verbindungen haben die Verf. bereits aus *o*- und *m*-Xylol, Anisol, Phenetol in meistens recht guter Ausbeute erhalten. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1770.) *w*

Ueber die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure, ein interessanter Fall von Tautomerie.

Von R. List und M. Stein.

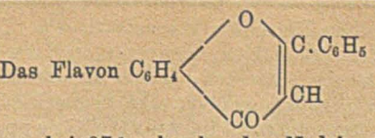
Nach den Verf. ist das Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoësäure, wie es beim Chloriren von *o*-sulfobenzoësauren Salzen mittelst PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, eine Mischung von zwei isomeren Chloriden, die 30—40 Proc. eines bei 79° schmelzenden und 60 bis 70 Proc. eines bei 40° schmelzenden Chlorides enthält. Beide Chloride reagiren bald im Sinne einer symmetrischen Constitution $C_6H_4{<}^{COCl}_{SO_2Cl}$, bald im Sinne einer unsymmetrischen $C_6H_4{<}^{C=Cl_2}_{SO_2}O$. Das Chlorid vom Schmelzp. 79° reagirt gegen alle Agentien viel langsamer und träger als das Chlorid vom Schmelzp. 40°, weshalb die Verf. ersteres als „stabiles", letzteres als „labiles" Chlorid bezeichnen. Das stabile Chlorid kann aus dem Rohchlorid durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak, welches das labile Chlorid schnell zersetzt, dargestellt werden. Das labile Chlorid lässt sich aus dem Rohchlorid isoliren, indem man letzteres unter vermindertem Druck destillirt, wobei es unzersetzt übergeht, während die stabile Form in schweflige Säure und *o*-Chlorbenzoylchlorid zerfällt. Das stabile Chlorid krystallisirt monoklin, das labile rhombisch. Eine Ueberführung des einen Chlorids in das andere ist nicht gelungen. Mit Wasser zersetzen sich beide Chloride in *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure, und mit Ammoniak liefert das stabile Chlorid langsam Benzoësäuresulfinid, das labile hauptsächlich *o*-Cyanbenzolsulfonsäure. Bei der Reduction bildet sich aus dem stabilen Chlorid ausschliesslich Sulfobenzid $C_6H_4{<}^{CH_2}_{SO_2}O$, aus dem labilen Chlorid ausschliesslich Thiosalicylsäure $C_6H_4{<}^{SH}_{COOH}$, welche sich leicht zu Dithiosalicylsäure oxydirt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1648.) *w*

Synthese des Flavons.

Von W. Feuerstein und St. v. Kostanecki.

Kostanecki und Emilewicz haben bereits früher aus den Dibromiden der im Ketonrest orthohydroxylirten ungesättigten Ketone durch Behandlung ihrer Acetylverbindungen mit alkoholischem Kali Flavone erhalten. Jetzt konnten Verf. auch das Flavon selbst, welches als Muttersubstanz von gelben Pflanzenfarbstoffen ein besonderes Interesse verdient, darstellen und zwar aus dem 2'-Oxybenzalacetophenon $C_6H_4{<}^{OH}_{CO.CH = CH.C_6H_5}$; dasselbe giebt beim Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat das 2'-Acetoxybenzalacetophenon, welches beim Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung das Dibromid liefert. Letzteres wird beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Alkali zersetzt unter Ausscheidung von Flavon $C_{15}H_{10}O_2$:

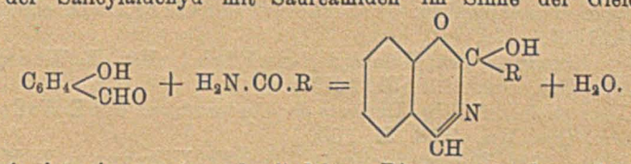
$$C_6H_4{<}^{O.COCH_3}_{CO.CHBr.CHBr.C_6H_5} + 3\,KOH = C_{15}H_{10}O_2 + 2\,KBr + CH_3.COOK + H_2O.$$

Das Flavon  krystallisirt aus Ligroin in weissen, bei 97° schmelzenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt eine sehr schwache bläuliche Fluorescenz. Durch schmelzendes Alkali erfährt das Flavon unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser eine Spaltung einerseits in Salicylsäure und Acetophenon, andererseits in o-Oxyacetophenon und Benzoësäure. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1757.) *w*

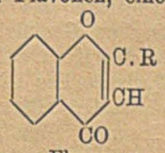
Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden.

Von Fr. Cebrian.

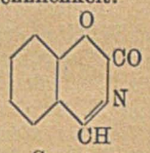
Unter dem Einflusse von entwässertem Natriumacetat condensirt sich der Salicylaldehyd mit Säureamiden im Sinne der Gleichung:



Hiermit ist ein neuer sechsgliedriger Ring entstanden, den Verf. Cumarazin nennt, da er mit dem Cumarinringe Aehnlichkeit hat. Die Cumarazine sind schön gefärbte, gelbe Verbindungen, die beim Verreiben mit wenig concentrirter Schwefelsäure sich prachtvoll roth färben. Das Atomskelett des Cumarazon genannten Oxydationsproductes des Cumarazins hat mit dem chemischen Bau einer Gruppe gelber natürlicher Farbstoffe, den Flavonen, eine grosse Aehnlichkeit:



Flavon.



Cumarazon.

Der Zusammenhang der Cumarazine mit den Flavonen tritt u. A. besonders darin hervor, dass sie sich nicht reduciren lassen, gegen eine aufspaltende Oxydation sehr beständig sind und erst in der Kalischmelze in ihre Componenten zerlegt werden. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1592.) *w*

Ueber die Constitution der einfachsten Eiweisstoffe.

Von A. Kossel.

Die Untersuchungen über die Eigenschaften und die Spaltungsproducte der Protamine haben den Verf. zu der Ansicht geführt, dass wir in ihnen die einfachsten Eiweisskörper vor uns haben. Ein zur Protamingruppe gehöriger Atomcomplex liegt nach Auffassung des Verf. auch dem Molecül der complicirteren Eiweisskörper zu Grunde, und die chemische Kenntniss der Protamine scheint ihm der Schlüssel zur Kenntniss des Eiweissmolecüls zu sein. — Verf. stellte zunächst die Protaminsulfate dar und sieht die Formel $C_{30}H_{57}.N_{17}O_6$ als den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung des Clupeïns an. Nach Besprechung der Eigenschaften des Clupeïns beschreibt er die Darstellung des Salmins, welches nach seinen Untersuchungen mit dem Clupeïn identisch ist. Aus den Testikeln des Störs stellte endlich Verf. das Sturin dar, ein Protamin, welches sich vom Salmin und Clupeïn durch grössere Löslichkeit unterscheidet, im Uebrigen aber ein ähnliches Verhalten zeigt. Erhitzt man die Protamine mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, so entstehen zuerst Producte, welche ihnen hinsichtlich ihrer Eigenschaften noch nahe stehen, und welche als Peptone der Protamine — Protone — zu betrachten sind; aus diesen gehen dann durch weitere Zersetzung die Basen hervor, welche Verf. schon früher als Zersetzungsproducte des Sturins gefunden hat, nämlich Arginin und Histidin. Mit dem Namen „Hexonbasen" bezeichnet Verf. die Gruppe derjenigen Basen, welche sich bei der Hydrolyse der Protamine bilden: Histidin, Arginin und die Lysine, während er unter der Bezeichnung „Hexone" die bei der Zersetzung der Eiweisskörper entstehenden stickstoffhaltigen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff, also ausser den Hexonbasen auch das Leucin, zusammenfasst. Die Körper mit 6 Atomen Kohlenstoff bilden die wesentlichsten Glieder des Eiweissmolecüls; es giebt derartige Zerfallsproducte der Eiweissstoffe mit 1,2,3,4 Atomen Stickstoff; diese Verbindungen sind folgende: Leucin $C_6H_{13}NO_2$, Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$, Histidin $C_6H_9N_3O_2$, Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$. Aus den Protaminen entstehen nur die 3 letzteren Körper. Verf. beschreibt dann die Trennung des Histidins vom Arginin und Lysin, sowie die des Arginins vom Lysin und bespricht die quantitativen Verhältnisse der Spaltungsproducte der Protamine, sowie das Verhältniss der Protamine zu den Eiweisskörpern. Als die wichtigsten gemeinsamen Eigenschaften der Protamine und der Eiweisskörper im engeren Sinne betrachtet er folgende: 1. Sie bilden Histidin, Arginin und Basen von der Zusammensetzung des Lysins; 2. sie geben die Biuretreaction; 3. sie werden durch Trypsin gespalten. Wenn man die Protamine als die einfachsten Eiweisskörper betrachtet, so erscheint in den complicirteren Eiweisskörpern die basen-

bildende Gruppe als der eigentliche Kern des Eiweissmolecüls. In den einfachsten Eiweisskörpern, den Protaminen, liegt dieser Kern allein vor, die complicirteren Eiweissstoffe entstehen, indem an diesen Kern nach und nach andere Gruppen angefügt werden. Die Protamine bilden die erste Gruppe der Eiweisssubstanzen, die zweite Gruppe entsteht durch Anfügung von Monoamidosäuren der aliphatischen Reihe, z. B. von Leucin, Amidovaleriansäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glykokoll, an die basenbildende Gruppe. In dieses Molecül können andere Elemente eintreten, z. B. fast immer Schwefel, selten Jod. Zur dritten Gruppe der Eiweisssubstanzen rechnet Verf. das Fibroin der Seide, die vierte Gruppe umfasst die grosse Zahl derjenigen Eiweissstoffe, welche neben den Basen auch noch die schwefelhaltigen Zersetzungsproducte ergeben. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 25, 165.) ω

Ueber Benzaltropinsäure. Von R. Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1587.)

Ueber Tropinpinakon. Von R. Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1672.)

Zur Kenntniss des Dimethyl-β-naphthols. Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1675.)

Ueber stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure. Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1680.)

Ueber einige Fluorenonderivate. Von Fr. Ullmann u. E. Mallet. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1694.)

Ueber Synthesen in der Carbazolgruppe. Von Fr. Ullmann. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1697.)

Ueber Xylylenbasen und über ein 11-gliedriges Ringsystem. Von M. Scholtz. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1700.)

Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden. I. Derivate des Anisidins. Von P. Jannasch und W. Hinterskirch. (D. chem. Ges. Ber. *1898* 31, 1710.)

Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden. II. Derivate des Phenetidins. Von P. Jannasch und M. Naphtali. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1714.)

Ueber die Semicarbazone des α-Ionons. Von F. Tiemann. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1736.)

Studien in der Phthaleïngruppe. Von R. Meyer u. L. Friedland. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1739.)

Darstellung von Dimethoxydiphenyl. Von P. Jannasch und E. Kölitz. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1745.)

Ueber die Fernwirkung von Substituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen. Von E. Wedekind und L. Stauwe. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1746.)

Notiz über Azophenin. Von J. T. Hewitt und H. E. Stevenson. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1789.)

Ueber Pulegonhydroxylamin. Von C. Harries und G. Roeder. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 1809.)

4. Analytische Chemie.

Die Bestimmung des Bleies in Bleierzen.

Von Leopold Schneider.

R. Fresenius macht bereits auf die Unzuverlässigkeit der Methode von Stolba, Storer, Mascazzini etc. aufmerksam und empfiehlt die Methode von F. Mohr, auch diese ist nach Ansicht des Verf. umständlich und fehlerhaft. Ganz unzuverlässige Resultate ergeben diejenigen Methoden, bei welchen Blei durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Flusssäure in Bleisulfat übergeführt und die Gangart in Lösung gebracht wird. Meade[5]) empfiehlt diese Methode wieder; der Verf. findet aber, dass nur bei besonders reinen Erzen brauchbare Resultate damit zu erhalten sind, unreine Erze (Quarz, Thon) geben Fehler bis 2 Proc., für schwerspathhaltige Erze ist die Methode unbrauchbar. Brauchbare Titrirmethoden für Bleierze sind nicht bekannt. Die gebräuchlichste Wägungsform ist das Sulfat; Chromsäure und Oxalsäure sind für unreine Erze ungeeignet. Bleisulfat ist jedoch nicht unlöslich, und diese Löslichkeit wird durch verschiedene Agentien erhöht. Verf. studirt zunächst diese Fälle. Die Bestimmung des gelösten Bleies geschieht durch Schwefelammon; Schwefelwasserstoff fällt unvollständig. Es wurden untersucht: die Löslichkeit von Bleisulfat in Wasser und verschieden verdünnter Schwefelsäure, ferner bei Gegenwart von Salpeter- und Schwefelsäure. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass durch Salpetersäure reichliche Mengen Blei in Lösung gehen, Schwefelsäure setzt zwar die Löslichkeit herab, kann sie aber nicht aufheben. Weinsäure wirkt ähnlich wie Salpetersäure, aber schwächer. Bei Gegenwart von Salpetersäure, Weinsäure, Schwefelsäure und Ammonsulfat wird die Löslichkeit ebenfalls herabgedrückt, aber nur bei Salpetersäuremengen unter 1 Proc. ist die Fällung vollständig. Auf Grund dieser Erfahrungen verfährt man bei der Bleierzprobe, wie folgt: 1 g Erz wird in einem Becherglase mit 5 ccm conc. Salzsäure 10 bis 15 Minuten gekocht, dann mit 5 ccm conc. Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis die braunen Dämpfe vertrieben sind. Das ausgeschiedene Bleisalz wird durch 10 g Weinsäure in 25 ccm Wasser in Lösung gebracht, dann 25 ccm conc. Ammoniak zugesetzt. Im Rückstande bleibt nur Quarz und event. Baryumsulfat. Das Vertreiben der Salpetersäure durch Eindampfen wird unnöthig bei Anwendung der angegebenen Säuremengen, da dieselben die spätere Fällung nicht hindern. Das Filtrat, auf 300 ccm verdünnt, wird mit 50 ccm Schwefelsäure (1 + 1) versetzt und nachher erwärmt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit 1 Proc. Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und geglüht. Die Fällung ist natürlich unvollständig, aber in der ca. 500 ccm betragenden Waschflüssigkeit sind genau 0,003 g Bleisulfat gelöst, die man einfach als Correction hinzurechnet, wenn man genau obige Vorschrift einhält. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1898.* 46, 431.) *nn*

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 149.

Ueber den Oxydationszustand des Mangans beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren.

Von F. A. Gooch und M. Austin.

Die Verf. constatiren zunächst, dass es bequemer und sicherer ist, das schwer lösliche Kaliumchlorat durch Natriumchlorat zu ersetzen. Das gefällte Oxyd ist nicht das Dioxyd; es kann aber durch folgende Nachbehandlung in dasselbe verwandelt werden: Verdünnen der Lösung des aus dem Oxyd erhaltenen Mangansulfats und Erwärmen auf 80° C., Gegenwart von Zinksulfat, fast vollständiges Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat, Hinzufügen von Kaliumpermanganat. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 17, 253.) *w*

Die Bestimmung des Mangans als Sulfat und als Oxyd.

Von F. A. Gooch und M. Austin.

Die früher ausgeübte Bestimmung des Mangans durch Ueberführen seiner Salze mit flüchtigen Säuren in wasserfreies Sulfat ist nach Rose nicht zuverlässig, da es angeblich schwierig ist, den Ueberschuss an Säure zu entfernen, ohne die Zusammensetzung des normalen Salzes zu ändern. Die Verf. versetzten reine Manganochloridlösung in einem gewogenen Platintiegel mit mehr Schwefelsäure, als dem Mangan äquivalent war, verdampften auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzten dann stärker. Hierbei ruhte der Tiegel auf einem Dreieck und befand sich zugleich in einem grösseren Porzellantiegel, so dass Boden und Wandungen beider Tiegel ungefähr 1 cm von einander entfernt waren. Der äussere Tiegel kann zur Rothgluth erhitzt werden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, das Mangansulfat zu überhitzen, und das Glühen darf so rasch erfolgen, wie es unter Vermeidung mechanischer Verluste durch Spritzen möglich ist. Die Resultate zeigen, dass das Verfahren der Manganbestimmung als wasserfreies Sulfat ebenso einfach als genau ist.

Auch die Bestimmung des Mangans als Oxyd Mn_3O_4 lässt sich so gestalten, dass die Resultate ziemlich vertrauenswürdig sind; einfacher und sicherer aber ist, das im Verlauf erhaltene Manganoxyd in das Sulfat zu verwandeln und das Mangan in dieser Form zu wägen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 17, 264.) *w*

Die Bestimmung des Mangans als Carbonat.

Von M. Austin.

Die Versuche ergaben, dass Guyard's Methode der Abscheidung von Mangan als Carbonat mittelst Ammoniumcarbonat bei vorsichtiger Ausführung die vollkommene Abscheidung des Elements erlaubt, wenn die Fällung in Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Ammoniumchlorid erfolgt und beim Filtriren und Auswaschen des feinvertheilten Niederschlages sehr sorgfältig verfahren wird. Allerdings ist die Wägung als Sulfat *(vergl. vorstehendes Referat)* vorzuziehen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1898.* 17, 272.) *w*

Jodometrische Eisenbestimmung.

Von G. Breustedt.

Auf Grund eingehender Versuche giebt Verf. für die Gehaltsbestimmung von Eisenpulver (Ferr. pulv. D. A. B. III) folgende Vorschrift: 1 g Eisenpulver wird im 100 ccm-Kölbchen in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,25 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser oxydirt, bis schwache Rosafärbung eingetreten ist. Ist letztere nach einigem Stehen verschwunden, so wird bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 25 ccm des Filtrats werden sodann in einem mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenen Pulverglase von etwa 100 ccm mit 2,5 g Jodkalium versetzt, 1 Stunde lang vor Licht geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt und dann das ausgeschiedene Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung gemessen. Es sollen mindestens 17,5 ccm verbraucht werden. — Auch die Vorschriften für die Gehaltsbestimmung von Ferrum reductum und Ferr. carbon. sacchar. wären für D. A. B. IV obiger Vorschrift sinngemäss anzupassen. (Apoth.-Ztg. *1898.* 13, 520.) *s*

Verbesserte Methode zur Herstellung von reinem Probir-Gold und -Silber.

Von J. W. Pack.

Die alte Methode der Goldfällung durch Oxalsäure oder Ferrosulfat ist zeitraubend und wird beeinflusst durch Unreinigkeiten der Reagentien. Die Reduction des Silbers aus Chlorsilber durch Zink weist dieselben Uebelstände auf, ähnlich verhält es sich, wenn man Chlorsilber mit Kaliumcarbonat schmilzt. Der Verf. nimmt deshalb Gold von den Goldproben, löst in Königswasser, lässt mehrere Tage stehen, damit Silber-

chlorid sich vollständig absetzen kann und giesst die Lösung vorsichtig ab. Schliesslich filtrirt man durch ein doppeltes Filter, verdünnt die Lösung mit Wasser, dampft zur Krystallisation ein und löst von Neuem in destillirtem Wasser. Diese gereinigte, stark verdünnte Lösung fällt man durch ein Stück reines Aluminium. Es tritt sofort eine vollständige Fällung des Goldes ein, welches gewaschen, getrocknet und geschmolzen wird. Zur Herstellung von reinem Silber nimmt man möglichst vom Gold geschiedenes Silber, löst es in Salpetersäure und lässt die stark verdünnte Lösung mehrere Tage stehen, um alle Goldspuren zu entfernen. Durch Salzsäure wird das Silber dann ausgefällt; der Niederschlag wird gewaschen und dann ebenfalls durch ein Stück Aluminium unter Zusatz von etwas Salzsäure zersetzt und in metallisches Silber verwandelt. Durch Auswaschen mit Salzsäure und heissem Wasser entfernt man die Reste von Aluminium. Nach dem Trocknen ist das Silber, ebenso wie das Gold, $^{1000}/_{1000}$ fein. (Eng. and Mining Journ. *1898*. **66**, 36.) *nn*

Ansieden und Cupelliren ohne Muffel. Neuer Ofen und neue Methode für Gold- und Silber-Proben.

Von George A. Koenig.

Um sowohl das Probiren in der Muffel abzukürzen, als auch Tiegel- und Ansiedeprobe in einem Ofen ausführen zu können, hat Verf. versucht, die von Hartmann und Plattner gelehrten Löthrohr-Probirmethoden auf die genannten Verfahren anzuwenden. Versuche zeigten, dass auf diese Weise ein 30 g schwerer Bleikönig in $3^1/_2$ Minuten abgetrieben werden konnte, wobei der Silberverlust nicht grösser war als der gewöhnliche Capellenzug in der Muffel. Der vom Verf. construirte Universal-Ofen ist ein sechseckiger Kasten von 25 × 55 cm Grundfläche, die Rückwand ist 25 cm hoch, die Vorderwand 16 cm. Die Flamme tritt durch die Rückwand ein und an der höchsten Stelle im Deckel wieder aus. Die Vorderwand enthält das Loch für das Löthrohr, der Deckel ein Schauloch. Der Innenraum kann 6 Tiegel, Ansiedescherben oder Capellen aufnehmen. Für Röstungen genügt der natürliche Zug. Die Wände, Boden und Deckel sind feuerfeste Formsteine von ca. 5 cm Stärke. Der Ofen ruht auf einem Eisenfuss, welcher die Hauptleitung der 6 Löthrohre trägt. Unabhängig von einander lassen sich Röstungen, Schmelzungen und Cupellationen ausführen. Der Deckel ist durch ein Gewicht ausbalancirt. Ansiedescherben und Capellen stehen auf durchbrochenen Untersätzen, welche herausgenommen werden, wenn Tiegelproben gemacht werden sollen. Die Löthrohröffnung beträgt am besten 1,5 mm, der Luftdruck 25 cm Wassersäule. Man heizt mit Gasolin oder Gas. Der Verf. zieht gusseiserne Röstschalen denen aus Thon vor. Als Tiegelprobe benutzt er die alte Harzer Methode mit Soda als Flussmittel. Beim Ansieden verschwindet das „Auge" in 9—15 Minuten unter der Schlacke. Auch sogar Antimon und arsenhaltige Erze werden in 15 Minuten ohne Stein- oder Speisebildung zerlegt. Die Capellen werden auf dem Boden des Ofens vorgewärmt. Zur Herstellung der Capellen benutzt er Knochenasche; da diese allein nicht zusammenhält, so empfiehlt er, die Capelle durch einen Eisenring zusammenzuhalten. Melasse als Klebmittel ist nicht vortheilhaft; eine Mischung von Thon und Knochenasche reisst. Beim Cupelliren schmilzt in dem neuen Ofen ein Bleikönig von 30 g in 3 Minuten ein und ist in $4^1/_2$ Minuten abgetrieben. Dieses schnelle Treiben ist jedoch nicht zu empfehlen, da auch Silber dabei verloren geht. Durch einige Handgriffe jedoch lässt sich das Treiben auf 7—8 Minuten vertheilen und giebt dann keine grösseren Verluste als der Capellenzug. Der Ofen bietet für den Probirer manche Annehmlichkeit. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. Atlantic City Meet. *1898*.) *nn*

Ueber die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse.

Von L. Vanino.

Die für die Bestimmung des Wismuths von dem Verf. und Treubert[6]) benutzte überaus kräftige Reactionswirkung des Formaldehyds bei Gegenwart von viel Alkali lässt sich auch vorzüglich für die quantitative Bestimmung des Goldes und Silbers verwerthen. Man fügt zu der Goldchloridlösung Formalin, einige Tropfen Natronlauge und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Das sich ausscheidende Gold wird filtrirt und das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit Formaldehydlösung und Alkali erwärmt. Erfolgt keine weitere Fällung mehr, so wird das Gold auf dem Filter sorgfältig mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 180° getrocknet oder im Porzellantiegel vorsichtig geglüht.

Zur Bestimmung des Silbers versetzt man die Nitratlösung desselben mit Formalin und Natronlauge in der Kälte unter kräftigem Rühren oder erwärmt auf dem Wasserbade. Das gefällte Silber wird mit absolutem Alkohol gewaschen, um das hartnäckig anhaftende Wasser zu entfernen. — Wie Verf. weiter findet, lässt sich mittelst Formaldehyd und Natronlauge auch unlösliches Chlorsilber quantitativ in elementares Silber umwandeln, was zweifelsohne zur bequemen Verarbeitung der Silberrückstände im Laboratorium verwerthbar ist und vielleicht auch in der Technik zur Reindarstellung von Feinsilber aus dem gereinigten Chlorsilber Anwendung finden wird. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 1763.) *w*

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. **22**, 170.

Ueber das Kaliumcitrat-Kupferoxyd zur Bestimmung reducirender Zuckerarten.

Von G. Luff.

Verf. beschäftigte sich schon seit längerer Zeit mit Versuchen, die wirksame Substanz der Fehling'schen Lösung zu isoliren, es gelang jedoch nicht, aus derselben einen gut charakterisirten Körper abzuscheiden. Bessere Resultate wurden erzielt, nachdem statt Weinsäure eine andere Oxysäure, und zwar Citronensäure, angewendet worden war, indem man nun die reducirende Substanz, das Kaliumcitrat-Kupferoxyd, in dunkelblauen, wohlausgebildeten Krystallen erhielt. Demselben kommt die Zusammensetzung $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2 . 6 H_2O$ zu. Die Constitution der Substanz ist so zu erklären, dass das Kupfer zwei Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen zweier Molecüle Kaliumcitrat vertritt. Die entsprechende Natriumverbindung konnte nur als Syrup erhalten werden. Das Interessante an der Substanz ist ihre Fähigkeit, von reducirenden Zuckerarten unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt zu werden; die Substanz stellt also gewissermaassen die Fehling'sche Lösung, aber ohne freies Alkali, dar. Die Lösung des Salzes kann durch Zusatz von citronensaurem Natron haltbarer gemacht werden. (Ztschr. ges. Brauw. *1898*. **21**, 319.) *p*

Die Schmierfähigkeit der Schmieröle.

Von E. Weiss.

Die Brauchbarkeit eines Schmieröles kann nicht auf Grund von Viscositätsmessungen allein beurtheilt werden, dagegen hat man in dem Verhältniss zwischen Viscosität und Beweglichkeit ein Mittel zur Beurtheilung der Oele, da zweifelsohne von zwei Oelen gleicher Viscosität dasjenige den Vorzug als Schmiermittel verdient, welches leichter beweglich ist. Zur Bestimmung der Beweglichkeit von Flüssigkeiten dient der vom Verf. construirte Consistenzmesser, bei dem eine Scheibe von 10 cm Durchmesser mittelst eines, durch ein Gewicht getriebenen Uhrwerkes innerhalb der zu untersuchenden Flüssigkeit in Rotation versetzt wird. Je zäher die Flüssigkeit ist, um so weniger Umdrehungen macht die Scheibe. Das Gewicht ist so bemessen, dass die Scheibe in Wasser von 15° 150 Umdrehungen in der Beobachtungszeit (30 Secunden) macht, wozu etwa 1147 g Treibgewicht nothwendig sind. Die von dem Verf. mit diesem Apparate und mit Engler's Viscosimeter angestellten Versuche ergaben, dass die Flüssigkeiten bei gleicher Consistenz grosse Verschiedenheiten in ihrer Zähigkeit zeigen; fette Oele sind erheblich zäher als wässerige Flüssigkeiten. Schmierfähigkeit und Zähigkeit sind einander proportional. Als Maass der Schmierfähigkeit kann man die Ausflusszeit aus dem Engler'schen Viscosimeter bei gleicher Consistenz, als Maass der Beweglichkeit aber das Product aus Viscosität und Consistenz betrachten. Die Schmierfähigkeit bezw. Beweglichkeit der fetten Oele nimmt mit steigender Temperatur ab; bei einer etwa 30 Umdrehungen übersteigenden Consistenz verlieren die Schmieröle ihren öligen Charakter. Hiernach ist zur Beurtheilung eines Schmieröles sowohl Viscosität wie Consistenz in Betracht zu ziehen. (Dingl. polyt. Journ. *1898*. **309**, 76.) *w*

Zur Nicotinbestimmung im Tabak.

Von R. Hefelmann.

Verf. empfiehlt folgende Vereinfachung des Kissling'schen Verfahrens: 20 g bei 50° im Trockenschranke oder im Exsiccator getrocknetes Tabakpulver werden in einem Glase mit gut schliessendem Glasstöpsel mit 20 ccm 6-proc. alkoholischer Natronlauge bis zur gleichmässigen Durchfeuchtung gut durchschüttelt. Dann fügt man 200 ccm Aether D. A.-B. III hinzu, schüttelt wiederholt um und lässt bis zur Klärung der Aetherlösung stehen. 50 ccm der Aetherlösung destillirt man sodann nach Kissling aus dem Wasserbade, versetzt den Rückstand nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Natronlauge und 10 ccm Wasser und treibt das Nicotin mit Wasserdämpfen über. Sobald 400 ccm übergegangen sind, befindet sich alles Nicotin im Destillate und kann dann scharf titrirt werden. (Pharm. Central-H. *1898*. **39**, 523.) *s*

Ueber die quantitative Bestimmung des Coffeïns und des Theobromins. Von H. Brunner und H. Leins. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1898*. **36**, 301.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Bestimmung der Borsäure.

Von Vadam.

Das Verfahren des Verf. verwerthet die Beobachtung Klein's, dass Borsäure mit Mannit, Glycerin, Erythrit, Dextrose etc. einen gegen Lackmus sauer reagirenden Körper liefert. Zur Bestimmung der Borsäure in Butter werden 50 g derselben mit 20 ccm warmem Wasser behandelt, worauf man die fast immer saure Lösung mit einigen Tropfen $\frac{n}{10}$-Natron in Gegenwart von empfindlichem Lackmus neutralisirt, die eben blaue Flüssigkeit in zwei Reagirgläser vertheilt und in eines der Gläser 1—2 g Mannit giebt, während der Inhalt des zweiten Glases zu einem blinden Versuche dient. Die den Mannit enthaltende Flüssigkeit ist bei Gegenwart von Borsäure intensiv roth gefärbt. Man titrirt nun mit $\frac{n}{10}$-Natron auf blau; die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$-Natron

giebt mit 0,0062 multiplicirt das Gewicht der Borsäure. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér. 8, 109.) *w*

Quantitative Bestimmung von Glykogen.

Von Lebbin.

Verf. empfiehlt folgendes Verfahren zur Bestimmung von Glykogen in Fleischextract: 25 g Fleischextract werden in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit dem 1—1½-fachen Volumen 90-proc. Weingeist, der 4 Proc. Aetzkali enthält, versetzt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Dann wird filtrirt, mit eben solchem Weingeist nachgewaschen, das Filter sammt Niederschlag mit 50 ccm Wasser bis zur Lösung des Niederschlages digerirt und mit verd. Salzsäure schwach sauer gemacht. Alsdann wird mit Quecksilberjodidjodkalium (20 g $HgCl_2$ in 300 g H_2O gelöst, mit 20 g KJ in 100 g H_2O gemischt und dann noch soviel $HgCl_2$ hinzugesetzt, dass der Niederschlag sich eben noch auflöst) gefällt, wozu etwa 10 ccm erforderlich sind, der Niederschlag nach ½ Stunde abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz des gleichen Volumens 95-proc. Weingeist das Glykogen, das nach dem Absetzen auf ein gewogenes Filter abfiltrirt, erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet u. gewogen wird. (Pharm. Ztg. *1898.* 43, 519.) *s*

Ueber Farbebestimmung von Würze und Bier.

Von A. Reichard.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Farbebestimmung von Bier und Würze mittelst $\frac{n}{10}$-Jodlösung ergeben, bestehen hauptsächlich darin, dass die Nüance der verdünnten Jodlösung sehr häufig nicht übereinstimmt mit dem Farbentone der zu untersuchenden Biere und Würzen. Wie schon Jalowetz festgestellt, beeinflusst die Menge des Jodkaliums die Farbe der Jodlösung ausserordentlich; nach Beobachtungen des Verf. geht mit der Menge des zugegebenen Jodkaliums die anfänglich braune Nüance des Jods allmälich in eine gelbere und grüne über, wobei genau dieselben Farbentöne zum Vorschein kamen, welche Würzen und Biere bei der Verdünnung mit steigenden Wassermengen annahmen. Unter Zuhülfenahme von 4 $\frac{n}{10}$-Jodlösungen mit 18, 25, 40 und 71 g Jodkalium in 1 l bestimmt Verf. Farbentiefe und Farbenton der Würzen und Biere und glaubt auf Grund eingehender vergleichender Versuche den Schluss ziehen zu dürfen, dass das zuerst von Leyser vorgeschlagene Jod in seinen verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Jodkalium sowohl als Hülfsmittel zur Bestimmung der Nüancirung, wie auch als Einheitsmaass für die Farbentiefe verschiedenartiger Extractlösungen allgemeinere Beachtung verdiene. (Ztschr. ges. Brauw. *1898.* 21, 335.) *ρ*

Kann Saccharin in der Bierbrauerei als Conservirungsmittel in Betracht kommen?

Von Macheleidt.

Um festzustellen, ob ein Saccharingehalt der Würze bezw. des Bieres einen Einfluss auf das Wachsthum von Hefen und Bakterien hat, und ob derselbe für die Bierbrauerei von praktischer Bedeutung sein kann, unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen. Es wurde gehopfte Würze mit wechselnden Mengen von Saccharin versetzt, und zwar von 0,25 bis 100 g pro 1 hl berechnet, also weit über die in der Praxis in Betracht kommenden Grenzen (bis zu 10 g pro 1 hl). Die Proben wurden theils mit Cultur-, theils mit wilder, theils mit Kahmhefe geimpft, und zwar in sehr geringen Mengen, ausserdem wurde jeder Probe ein Tropfen sarcinakranken Bieres zugesetzt. Sämmtliche Proben befanden sich in wenigen Tagen in lebhaftester Gährung, selbst ein Saccharingehalt von ⅓ Proc. konnte eintretende Gährung nicht verhindern. Ferner wurde die Widerstandsfähigkeit von 2 Essigsäurebakterien, sowie von Penicillium glaucum und reiner Sarcina, untersucht; auch hier war der conservirende Einfluss des Saccharins ein sehr geringer. Aus sämmtlichen Versuchen geht hervor, dass eine conservirende Wirkung des Saccharins für die Brauerei keinesfalls in Betracht kommen kann, da dasselbe in viel stärkeren als in der Praxis verwendbaren Concentrationen weder Hefen noch Bakterien in ihrem Wachsthum irgendwie beeinträchtigt. (Wochenschr. Brauerei *1898.* 15, 365.) *ρ*

Zur Erkennung der Verfälschungen des Sumachs.

Von M. Spica.

Zur Vervollständigung der schon im vorigen Jahre angegebenen Methode[7]) giebt Verf. jetzt das folgende Verfahren zur Erkennung von Pistacia lentiscus (sicil. stinco). 0,5 g des zu untersuchenden gepulverten Sumachs werden in einem Glasrohre mit 5 ccm einer 18-proc. Kaliumhydratlösung (spec. Gew. 1,155) gekocht. Bei reinem Sumach ist die alkalische Flüssigkeit nur braungelb, dieselbe wird heller beim Verdünnen mit Wasser. Ist Lentiscus anwesend, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an mit einem Stich ins Violette; nach dem Verdünnen geht dieselbe ins Kastanienbraune über. — Die Asche von Tamarix africana (sicil. bruca), womit auch manchmal Sumach verfälscht wird, enthält 20,129 Proc. Schwefelsäureanhydrid. Wird deshalb 1 g Sumach während ½ Std. mit 100 ccm Wasser gekocht, die Flüssigkeit dann abfiltrirt, mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit einer Baryumnitratlösung versetzt, so wird bei der Anwesenheit von Tamarix eine Trübung sichtbar werden. (Staz. agrar. speriment. ital. *1898.* 31, 111.) *ζ*

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 173.

6. Agricultur-Chemie.

Die Beurtheilung der physikalischen Eigenschaften des Ackerbodens mit Hülfe seiner Benetzungswärme.

Von A. Mitscherlich.

Da die bisherigen mechanisch-chemischen Bodenanalysen, welche sich die Prüfung der physikalischen Bodeneigenschaften zur Aufgabe gestellt hatten, nicht den Vergleich der Bodenarten in einer einzigen Grösse zuliessen, so suchte Verf., ob sich nicht eine Grösse finden lasse, welche die Summe aller der von den mechanisch-chemischen Bodenanalysen erhaltenen Resultate in sich vereinigt. Da die Benetzungswärme des Bodens, d. h. die Wärme, welche der Boden bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt, von den physikalischen Eigenschaften desselben, nämlich von der Grösse und Form der Oberfläche, wie von den spec. Adhäsionsconstanten der einzelnen Bodentheilchen abhängig ist, und da diese Benetzungswärme durch ein physikalisches Maass (Calorien) messbar ist, so untersuchte Verf., ob dieses Maass nicht einen directen Vergleich der Bodenarten unter einander in Bezug auf ihren physikalischen Werth zuliess. Diese Untersuchungen haben nun ergeben, dass die Benetzungswärme uns die „Bodenenergie" wiedergiebt. Sie hängt u. A. von der Form und Grösse der Oberfläche und von den spec. Adhäsionsconstanten der einzelnen Bodentheilchen ab. Sie ist nicht durch Hygroskopicität zu ersetzen. Sie wird den Zersetzungsstadien des Humus und der einzelnen Thonarten gerecht. Die bisherige mechanisch-chemische Analyse und die Schlemmmethode sind unzureichend; denn die Benetzungswärmen der Bestandtheile, in welche die mechanische Analyse den Boden zerlegt, schwanken innerhalb bedeutender Grenzen, so u. A. beim Thon um ca. 1000 Proc. Die Bestimmung der Benetzungswärme erfordert weit weniger Arbeit und Mühe als die anderen physikalischen Bodenanalysen und lässt sich in durchaus exacter Weise ausführen. Sie steht auch mit der Klasseneintheilung der Praxis und insofern auch mit der Fruchtbarkeit des Bodens in gewissem Zusammenhange. (Journ. Landw. *1898.* 46, 255.) *ω*

Ueber die in der Moorversuchsstation Bremen ausgeführten vollständigen Analysen verschiedener Torfarten.

Nach Mittheilungen von Dr. Tacke durch B. Tollens.

Es sind in der Moorversuchsstation zahlreiche Torfarten auf Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff untersucht worden und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Ganz ähnliche Zahlen hat v. Feilitzen in den von ihm im agricultur-chemischen Laboratorium zu Göttingen untersuchten Torfproben gefunden, denn die von ihm erhaltenen betreffenden Procente an Kohlenstoff bewegen sich — abgesehen von einigen Proben aus oberflächlichen Schichten mit weniger Kohlenstoff — zwischen 52,2 und 56,8 Proc. Da nun die in Bremen und Göttingen untersuchten Proben aus recht verschiedenen Gegenden (Deutschland, Ungarn, Russland) stammen, zieht Verf. den Schluss, dass die zum Brennen dienenden, aus mittleren Schichten entnommenen Torfproben zwischen 52 und 59 Proc. Kohlenstoff in der organischen (aschenfreien) Substanz enthalten. (Journ. Landwirthsch. *1898.* 46, 341.) *ω*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber die organischen Phosphoglycerate.

Von Adrian und Trillat.

Die von den Verf. unlängst beschriebenen[8]) sauren Phosphoglycerate eignen sich zur Darstellung organischer Salze der Glycerinphosphorsäure, wozu letztere selbst nicht verwendbar ist, weil sie sich bei einfacher Concentration leicht zersetzt unter Regenerirung von freier Phosphorsäure, so dass dem Einwirkungsproducte dieser Säure auf organische Basen stets die entsprechenden Phosphate beigemischt sind. Die Reaction zwischen den sauren Glycerophosphaten und den organischen Basen, z. B. Cocaïn, erfolgt nach der Gleichung:

$$\left[PO(OH)\begin{cases}O\\OC_3H_5(OH)_2\end{cases}\right]_2 Ca + 2\,C_{17}H_{21}NO_4 =$$
$$= PO\begin{cases}(OH.C_{17}H_{21}NO_4)_2\\OC_3H_5(OH)_2\end{cases} + PO\begin{cases}O\\O\\OC_3H_5(OH)_2\end{cases}Ca\ .$$

Das Cocaïnsalz wird erhalten durch Sättigen einer Lösung des sauren Calciumphosphoglycerats mit einer ätherischen Cocaïnlösung, Fällen des gebildeten neutralen Calciumsalzes durch Alkohol, Filtriren und Verdampfen bei möglichst niedriger Temperatur, Aufnehmen des Rückstandes mit 95-proc. Alkohol, Verdampfen der filtrirten Lösung und Trocknen bei 100°. Das Chininsalz $PO\begin{cases}(OH)_2.C_{20}H_{24}N_2O_2\\OC_3H_5(OH)_2\end{cases}$ wird in gleicher Weise dargestellt. Nur die starken Basen, wie Cocaïn und Chinin, scheinen sämmtliches Calcium der sauren Glycerophosphate ersetzen zu können; die schwächeren Basen (Anilin, Phenylhydrazin, Pyridin etc.) geben stets in Alkohol unlösliche oder wenig lösliche Doppelsalze $\left(PO\begin{cases}OH.X\\OC_3H_5(OH)_2\\O\end{cases}\right)_2 Ca$. — Die neutralen organischen Glycerophosphate, wie auch die eben erwähnten Doppelphosphoglycerate

[8]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 380.

sind amorph; einmal trocken, sind sie ziemlich beständig, beim Erhitzen mit Wasser zersetzen sie sich aber schnell. Sie zeigen gleichzeitig die Charakteristica der Glycerophosphate und der entsprechenden Basen. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. Sér. 19, 684.) *w*

Ueber einige neue coloniale Drogen.

Von B. H. Paul und A. J. Cownley.

Die Verf. untersuchten die Wurzelrinde von Chione glabra und die Blätter von Neurolaena lobata, zwei Drogen, die auf den Windward-Inseln medicinische Anwendung finden. Die Wurzel von Chione glabra wirkt tonisch und wird auch als Aphrodisiacum verwendet. Die Verf. isolirten aus der Rinde, welche stark aromatisch riecht und adstringirend schmeckt, ein hellgelbes flüchtiges Oel in der Menge von etwa 1,5 Proc. Dasselbe ist schwerer als Wasser, riecht aromatisch, schmeckt scharf und brennend, scheidet bei etwa —20° C. nadelförmige Krystalle aus, giebt mit Natriumbisulfat keine krystallinische Substanz, löst sich etwas in Wasser und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothblaue Färbung. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. Das Oel ist ein Phenol. Andere definirbare Stoffe konnten aus der Rinde nicht isolirt werden. — Aus den Blättern von Neurolaena lobata, welche als Ersatzmittel des Chinins verwendet werden und vorzüglich bei Dysenterie wirken sollen, isolirten die Verf. etwa 0,1 Proc. eines unkrystallisirbaren Alkaloids von intensiv bitterem Geschmack, das sich leicht in Säuren löst; zur Darstellung krystallisirbarer Salze reichte die Menge nicht aus. Dem Alkaloid verdankt jedenfalls die Droge ihre medicinische Verwendung. (Pharm. Journ. *1898*. 4. Ser. 7, 51.) *w*

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Die im Malze fertig gebildeten Zuckerarten, sowie einige Beobachtungen über die Einwirkung der Diastase auf die Gerstenstärke.

Von A. R. Ling.

Durch zahlreiche Versuche wurde u. A. festgestellt, dass ein geringer Zusatz von $\frac{n}{10}$-Salzsäure oder $\frac{n}{10}$-Kalilauge genügt, um die diastatische Wirkung während der Extraction aufzuheben. Aus seiner eingehenden Arbeit zieht Verf. folgende Schlüsse: 1. Bei der Bestimmung der fertig gebildeten Zucker im Malz durch Ausziehen derselben mit kaltem Wasser vollzieht sich eine diastatische Einwirkung auf die Stärkekörner. 2. Der Procentgehalt an Zucker, den man auf diese Weise erfährt, repräsentirt nicht allein den fertig gebildeten, sondern auch eine gewisse Menge Maltose, welche durch die diastatische Einwirkung entstanden ist. 3. In ausreichender Weise sind Thatsachen erbracht, um hierauf eine neue Methode zur Bestimmung der fertigen Zucker im Malze begründen zu können. 4. Verf. unterlässt es jedoch absichtlich, selbst eine neue Methode vorzuschlagen, sondern stellt seine Resultate zur Discussion. (Journ. of the Feder. Inst. of Brew. *1898*. 4, 65.)

Zu den Ausführungen Ling's bemerkt Heim, dass Ling allerdings durch geringe Mengen von Kalilauge oder Salzsäure die diastatische Wirkung im Malz zum Stillstand gebracht, jedoch nicht den Beweis geliefert hat, dass die Säure nicht einen umwandelnden und das Alkali keinen zerstörenden Einfluss auf den Zucker ausübe. Jais hat bereits im Jahre 1893[9] *eine Methode ausgearbeitet, welche dem Verf. entgangen sein muss, bei welcher im feingeschroteten Malz die Diastase durch kochenden Alkohol zerstört und dann der Kaltwasserauszug bereitet wird.* *ρ*

Solanin aus chilenischen Solanumarten.

Von F. Ramdohr und F. Neger.

Die Verf. untersuchten die 3 chilenischen Solanumarten: Solanum crispum, gayanum und tomatillo. Das wirksame Princip dieser Solanumarten ist dasselbe Solanin, wie in den europäischen, der Gehalt ist jedoch ein bedeutend höherer. Aus 1 kg frischer Blätter wurde 1 g Solanin gewonnen, sodass obige Pflanzen als vorzügliches Ausgangsmaterial für das therapeutisch noch wenig studirte Alkaloid zu betrachten sind. Die erwähnten Solanumarten gelten in Chile unter dem Namen Natri seit alten Zeiten als wirksames Mittel gegen Fieber bei Masern, Scharlach, Blattern etc. (Pharm. C.-H. *1898*. 39, 521.) *s*

Die basischen Spaltungsproducte des Elastins beim Kochen mit Salzsäure.

Von Ebbe Bergh.

Verf. untersuchte 3 Proben von Elastin verschiedenen Ursprungs, doch gelang es ihm nicht, die bei der Zersetzung aller bisher untersuchten Proteïnkörper gebildeten Basen, Arginin und Lysin, unter den Spaltungsproducten des Elastins zu finden. Wenn aus diesen Untersuchungen auch nicht unzweideutig hervorgeht, dass Lysin und Arginin bei der Zersetzung des Elastins mit Salzsäure nicht gebildet werden, so scheint doch soviel sichergestellt zu sein, dass die genannten Basen nach den üblichen Methoden nicht isolirt werden können. (Ztschr. phisiol. Chem. *1898*. 25, 337.) *ω*

Ueber das Chloroproteïnochrom.

Von C. Beitler.

Das Eiweissmolecül enthält eine complexe chromogene Gruppe, welche bei der Pankreasverdauung losgelöst wird und durch Chlorwasser in Form eines rothen, bereits von Gmelin beobachteten Chlorsubstitutionsproductes abgeschieden werden kann. Dieses vom Verf. „Chloroproteïnochrom" genannte Product hat der Analyse nach die Zusammensetzung $C_{96}H_{116}Cl_3N_{21}O_{31}S$ und wird durch Alkalien und Metallsalze schon in der Kälte, sowie durch Kochen mit Alkohol oder Essigester zersetzt, wobei verschiedene, nicht näher charakterisirte Spaltungsproducte entstehen. Das Proteïnochromogen, welches annähernd eine der Formel $C_{96}H_{119}O_{31}N_{21}S$ entsprechende Zusammensetzung hat, ist ein ebenfalls sehr leicht zersetzbarer Körper, der aber durch Membranen diffundirt und aus der wässerigen Lösung nicht durch Metallsalze und nur durch Phosphorwolframsäure gefällt wird. Durch Zerlegung der Phosphorwolframsäureverbindung kann das Proteïnochromogen nicht wieder zurück erhalten werden. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 1604.) *w*

Zur Kenntniss des Jodothyrins.

Von E. Roos.

Verf. versuchte, ob man nicht der todten Schilddrüse bezw. dem Jodothyrin noch Jod zuführen könnte, und jodirte deshalb einerseits das Jodothyrin selbst, andererseits die Schilddrüsensubstanz und stellte dann aus den so behandelten Drüsen Jodothyrin dar. Bei zwei Versuchen erhielt er Producte von 10,89 und 10,3 Proc. Jod. Betreffs der Wirksamkeit ergaben die Versuche, dass die jodirte Substanz viel weniger intensiv wirkt als das Jodothyrin. Eine ähnlich geringe Einwirkung auf den Kropf zeigt die jodhaltige Substanz aus dem Badeschwamm. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die künstliche Jodirung der Schilddrüse bezw. des Jodothyrins offenbar ein Process ist, der von der Bildung der jodhaltigen Substanz in der Schilddrüse im Leben ganz verschieden ist, ein Process, dessen Vorkommen im lebenden Organ jedenfalls bisher gänzlich unbewiesen ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 242.) *ω*

Ueber die Vorstufen des Harnstoffs.

Von J. T. Halsey.

Nachdem es Hofmeister gelungen ist, Harnstoff aus verschiedenen stickstofffreien und stickstoffhaltigen Substanzen herzustellen, musste an die Möglichkeit gedacht werden, dass die Harnstoffbildung im Thierkörper in analoger Weise stattfindet. Es war daher nothwendig, die künstliche Harnstoffbildung näher zu studiren und besonders die bei derselben auftretenden Vorstufen des Harnstoffs ausfindig zu machen und ihr Verhalten im thierischen Organismus zu prüfen. Verf. suchte zunächst festzustellen, welche Zwischenglieder bei der Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe, z. B. des Glykokolls, der Asparaginsäure etc., der endgültigen Bildung von Harnstoff vorangehen müssen, und gelangte immer wieder zu denselben Endgliedern: Cyansäure, Formamid und Oxaminsäure. Für diese Stoffe ist überdies die Ueberführbarkeit in Harnstoff erwiesen, sie mussten daher als die nächsten Vorstufen des Harnstoffs in erster Linie in Betracht kommen. Verf. suchte nun festzustellen, ob diese Stoffe bei der Harnstoffbildung durch Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen in der That auftreten, und ob sie auch im Thierkörper zur Harnstoffbildung besonders geeignet sind. Zur Untersuchung auf Oxaminsäure gelangten Glykokoll, Acetamid, Asparaginsäure, Leucin, Leim und Eiweiss; in allen Fällen, ausser bei Acetamid, das auch keinen Harnstoff bildet, wurde Oxaminsäure, zum Theil in beträchtlicher Menge angetroffen. Eine intermediäre Bildung von Cyansäure findet nicht statt. Glykolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Pyrogallol und Aceton lieferten bei Oxydation in ammoniakalischer Lösung regelmässig erhebliche Mengen Oxaminsäure. Bei der Oxydation von Formaldehyd, Ameisensäure, carbaminsaurem und kohlensaurem Ammoniak, Aethylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure und Oxalsäure fand Verf. weder Cyansäure, noch Formamid, noch Oxaminsäure. Auffallender Weise trat aber bei der Oxydation von Traubenzucker und Glycerin Oxaminsäure in reichlichen Mengen auf. Ferner suchte Verf. festzustellen, ob Oxaminsäure und Formamid die einzigen oxydativen Vorstufen des Harnstoffs sind. Er fand, dass keine entsprechende Beziehung besteht zwischen der Menge des gebildeten Formamids oder Oxaminats und jener des Harnstoffs; wären Oxaminsäure und Formamid die unmittelbaren Vorstufen des Harnstoffs, so müssten sie die grösste Ausbeute gewähren; da dies bei Weitem nicht der Fall ist, so nimmt Verf. an, dass dort, wo die Harnstoffbildung reichlicher erfolgt, andere unbekannte Zwischenglieder den Uebergang zum Harnstoff vermitteln, die daneben auftretenden Säureamide, Formamid und Oxaminsäure aber nur ein Nebenproduct darstellen, welches zwar einen Theil des Harnstoffs zu liefern vermag, jedenfalls aber nicht die Hauptmenge. Die Ergebnisse der weiter angestellten Thierversuche mit Oxaminsäure und Formamid stehen mit den bei der Oxydation extra corpus erhaltenen in befriedigendem Einklange. Weder dort noch hier erscheinen Oxaminsäure und Formamid als die wesentlichen Vermittler der Harnstoffbildung. Damit ist die Zahl der hierbei etwa in Frage kommenden Substanzen neuerdings eingeengt. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 325.) *ω*

Ueber das Auftreten und den Nachweis von Histonen im Harn.

Von Adolf Jolles.

Nach den vom Verf. gemachten Erfahrungen ist es zweifellos, dass auch absolut physiologisch eiweissfreie Harne ein positives Ergebniss der

[9] Chem.-Ztg. Repert. *1893*. 17, 275.

Biuretreaction zur Folge haben, so dass thatsächlich keine der bisher bekannten Methoden den einwandsfreien Nachweis von Albumosen im Harne gestattet. Verf. hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, festzustellen, ob der am häufigsten vorkommende Fall von Albumosurie im Harne, die sog. pyogene Albumosurie, von Albumosen oder, was naheliegender ist, von Histonen herrührt, und wie der Nachweis dieser Histone im Harn am besten einwandsfrei erfolgen könne. Verf. hat bei mehreren eitrigen oder von Eiterungsprocessen herrührenden Harnen stets einen Eiweisskörper isoliren können, der seinem chemischen Verhalten nach in die Gruppe der Nucleohistone einzureihen wäre. — Das Nucleohiston hat mit den Albumosen nur die Salpetersäurereaction gemeinsam, zeigt aber im Uebrigen ein ganz verschiedenes Verhalten. Zum sicheren Nachweise dieses Eiweisskörpers schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 50—100 ccm des eiweissfreien Harns werden mit 4-proc. Essigsäure unter Umrühren schwach angesäuert. Hierauf setzt man Chlorbaryum (10 Proc.) unter Umrühren so lange zu, bis keine Trübung mehr entsteht, und rührt das Gemisch wiederholt um. Nach etwa halbstündigem Stehen hat sich der Niederschlag zu Boden gesetzt; man giesst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Ohne auszuwaschen, werden Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, mit 10 ccm einer 1-proc. Salzsäure übergossen und mehrere (3—4) Stunden stehen gelassen. Hierauf setzt man, um event. vorhandenes Chlorbaryum, welches die später folgenden Reactionen störend beeinflusst, auszufällen, so lange festes Natriumcarbonat hinzu, bis Lackmuspapier Blaufärbung zeigt. Nunmehr wird filtrirt und das Filtrat in 2 Theile getheilt; zu einem Theile setzt man etwas conc. Lauge, überschichtet mit verdünnter Kupfersulfatlösung und beobachtet die Biuretreaction. Den anderen Theil säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und setzt Ammoniak hinzu. Bei Gegenwart von Histon tritt eine deutliche Trübung ein. Bei eiweisshaltigen Harnen ist die Enteiweissung mittelst essigsauren Natrons und Eisenchlorid in der Wärme nicht geeignet, weil das Nucleohiston hierbei zum grössten Theile niedergeschlagen wird. Hingegen empfiehlt es sich, in eiweisshaltigen Harnen statt mit Chlorbaryum den Harn mit Kieselguhr zu versetzen, um den durch verdünnte Essigsäure hervorgerufenen Niederschlag nach dem Schütteln mit Kieselguhr besser zum Absetzen zu bringen. Niederschlag sammt Filter behandelt man hierauf mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure (1-proc.) und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, wobei neben mineralischen Substanzen auch das event. vorhandene Histon ausfällt. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, dann in Essigsäure gelöst und in dieser Lösung das Histon durch die Biuretreaction und event. die Coagulation in der Hitze nachgewiesen. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25. 236.) *ω*

Zur Bestimmung der Alkalinität des Blutes.

Von A. G. Barbera.

In eine kleine, mit einer gesättigten Lösung reinen Natriumsulfats gewaschene Flasche werden 2—3 ccm dieser Lösung gegossen, dann mittelst einer 1 ccm fassenden, in Hundertstel ccm getheilten Bürette 0,5 bis 1 ccm Weinsäure und ein Tropfen einer alkoholischen, ganz neutralen Phenolphthaleïnlösung hinzugefügt. Die Flasche wird nun geschlossen und genau auf 0,1 mg gewogen. Nun wird aus einer kleinen Wunde ein Tropfen Blut in die Flasche fallen gelassen, die Flasche nochmals geschlossen und gewogen, und das Gewicht des Blutes berechnet; endlich wird mit einer anderen, ebenfalls 1 ccm fassenden, in Hundertstel ccm getheilten Bürette eine $\frac{n}{50}$-Natriumhydratlösung bis zur genauen Neutralisation hinzugesetzt, was sich erkennbar macht, indem die Orangefarbe der Flüssigkeit in schönes Roth übergeht. Die Differenz der Volumina der zwei titrirten Flüssigkeiten giebt die Hundertstel ccm der durch das Alkali des der Probe unterworfenen Blutes neutralisirten Weinsäure. Da $\frac{1}{100}$ ccm 0,0008 g NaOH entspricht, so ist, wenn man diese Differenz mit n, und mit p das Gewicht des der Bestimmung unterworfenen Blutes bezeichnet, die als Natriumhydroxyd berechnete procentige Blutalkalinität $\frac{n \times 0{,}0008 \times 100}{p}$. (Ann. di Farmacoterap. e Chim. *1898*. 1, 242.) *ξ*

Zur Kenntniss der Trypsinwirkung.

Von A. Kossel und A. Matthews.

Die Verf. haben die Wirkung des Pepsins und des Trypsins gegen die Protamine geprüft. Eine tiefgreifende Wirkung übt das Trypsin nicht aus; es erscheint nach diesen Untersuchungen die Wirkung des Trypsins auf die Protamine als ein Analogon diastatischer Fermente. Ebenso wie die letzteren die Polysaccharide in Hexosen und zum Theil auch in Hexobiosen zerlegen, erfolgt unter der Wirkung des Trypsins eine Aufspaltung der einfachsten Eiweissstoffe, indem Hexone gebildet werden. Bei den complicirteren Eiweisssubstanzen — den Eiweisskörpern im gewöhnlichen Sinne des Wortes — ist die Wirkung die gleiche, doch werden hier zugleich mit der Sprengung des Protaminkernes noch Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und andere Atomgruppen frei. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 190.) *ω*

Ueber schleimige Gährung. Von O. Schmatolla. (Pharm. Central-H. *1898*. 39, 524.)

Die Spaltung des krystallinischen Eier- und Serumalbumins, sowie des Serumglobulins durch Pepsinverdauung. Von Dr. F. Umber. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 258.)

Einige Bemerkungen über die basischen Spaltungsproducte des Elastins. Von S. G. Hedin. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 344.)

Ueber das Antipepton. Von Fr. Kutscher. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 195.)

Zur Theorie der Säurevergiftung. Von H. Winterberg. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. 25, 202.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Wirkung von verflüssigter Luft auf einzellige Wesen oder ihre Secretionen.

Von d'Arsonval.

Versuche, welche Verf. gemeinsam mit Charrin anstellte, ergaben, dass Bierhefe, Diphtherie-Culturen und Culturen des Bacillus pyocyaneus selbst bei tagelanger Einwirkung der mittelst verflüssigter Luft erzeugten Kälte nicht im Mindesten an ihrer Lebensthätigkeit einbüssten; die einzige beobachtete Veränderung bestand darin, dass der Bacillus pyocyaneus seine chromogene Function eingebüsst hatte. Auch die Secretionen (Diastase der Hefe, Invertin, Diphtherie- und Tetanustoxin etc.) erlitten unter der Einwirkung der verflüssigten Luft keine wesentliche Veränderung. Hiernach dürfte von sehr niedrigen Temperaturen keine Abschwächung zu erwarten sein, wie sie bekanntlich unter dem Einflusse der Wärme erfolgt. (La Semaine médicale *1898*. 18, 309.) *w*

Ueber einen neuen chromogenen Bacillus.

Von F. W. J. Bockhout und J. J. Ott de Vries.

Der neue Bacillus wurde bisher nur einmal aus dem Leitungswasser in Hoorn isolirt und zeichnet sich durch prachtvoll grünlich-goldenen Glanz, besonders der Cultur auf Kartoffeln, aus, ähnlich dem krystallisirten Fuchsins, weshalb er Bac. fuchsinus getauft wurde. Sehr günstig für die Glanzbildung ist auch Natriumtartrat-Peptonagar. In der Form zeigt der Bacillus Aehnlichkeit mit Prodigiosus. Die Colonien auf Agar bilden nur eine schwache Auflagerung mit scharfer Umgrenzung, nach 4 Tagen schön roth, mit metallglänzender dünner Schicht überzogen. Loeffler-Gelatine zeigt nach 18 Stunden hellrothen Strich und bereits beginnende Verflüssigung; in Stichcultur Wachsthum mit nur geringer Farbstoffbildung. Wie schon hieraus hervorgeht und durch besondere Versuche bestätigt wurde, kann der Bacillus Sauerstoff für das Wachsthum entbehren, nicht aber für die Farbstoffbildung. Die geeignetsten Stickstoffquellen sind Pepton und Ammoniumtartrat, demnächst Asparagin, Kohlenstoffquellen vor Allem Maltose, dann Saccharose, Dextrose, Lävulose, Galaktose, weniger gut Laktose. Neutrale oder leicht alkalische Reaction des Nährbodens ist erforderlich. Temperatur-Optimum ist 22—25° C., abtödtend 51°. In Malzextract oder Malzagar gezüchtet, bildet der Bacillus eine Varietät von längerer Form und mit Eigenbewegung; bei höherer Temperatur (36°) verliert er die Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, nimmt sie aber bei Zimmertemperatur bald wieder an. Er bewirkt niemals Gasbildung, dagegen lebhafte Säurebildung und scheidet ein peptonartiges Ferment ab. Der Farbstoff löst sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger gut in Aether, schwer in Wasser. Durch Alkalien wird er gelb, durch nascirenden Wasserstoff farblos. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 2. Abth. 4, 497.) *sp*

Untersuchungen über die durch Schimmelpilze bewirkte ammoniakalische Gährung.

Von O. Semal.

Versuche des Verf. mit einfachen Schimmelpilzen, wie Penicillium, Fusarium, Aspergillus etc., führen zu dem Ergebnisse, dass gewisse dieser Pilze, wenn sie in einer Nährlösung cultivirt werden, in der sich organische, das Amidoradical NH_2 enthaltende Verbindungen befinden, die ammoniakalische Gährung hervorzurufen vermögen. Die Zersetzung dieser stickstoffhaltigen Verbindungen erfolgt unter dem Einflusse eines von den verschiedenen Pilzen abgesonderten löslichen Fermentes. Diese Fermente besitzen nach den mit Harnstoff und mit Asparagin angestellten Versuchen eine jeder Verbindung eigene Individualität, d. h. das für den Harnstoff in Frage kommende Ferment ist ohne Wirkung auf Asparagin und umgekehrt. (Ann. de Pharm. *1898*. 4, 279.) *w*

Experimentelle Studien über die Variabilität wichtiger Charaktere des Bacillus pyocyaneus und des Bac. fluorescens liquefaciens. Von Stanislav Růžička. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 24, 11.)

Ueber das aërobische Verhalten des Tetanusbacillus. Von J. Ferrán. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 24, 28.)

Ueber die Verwendung des Acetylens bei der Cultur anaërober Bakterien. Von J. Ferrán. (Centralbl. Bakteriol. *1898*. 24, 29.)

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