

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. März 1901.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 24.)

No. 10. Jahrgang XXV.

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

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

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Anorganische Chemie und physikalische Chemie.

Von Clemens Winkler.

In beredten Worten tritt Verf. wiederum der anscheinend immer mehr Platz greifenden Ansicht entgegen, dass physikalische Chemie und anorganische Chemie sich deckende Begriffe seien, oder gar dass die anorganische Chemie, „ihrer Selbstständigkeit entkleidet, als eine Wissenschaft niederen Ranges hingestellt werden soll.“ So sehr auch der Chemiker bestrebt sein soll, die Errungenschaften der Physik zu verstehen und zu verwerthen, so wird doch seine Forschungsarbeit im chemischen Geiste, auf Grund chemischen Wissens und chemischer Erfahrung erfolgen müssen. Verf. erläutert dies an dem Beispiel der elektrischen Schmelzung. Die Chemie gliedert sich jetzt in drei Hauptzweige, die physikalische, die anorganische und die organische Chemie. Jeder derselben umfasst ein so grosses Gebiet, dass er besondere und besonders geschulte Vertreter braucht; wenn solche für die anorganische Chemie herangezogen sind, wird „diese auch wieder erstarken und in die Lage kommen, erfolgreich in den Wettbewerb um Leistung und Verdienst einzutreten.“ (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 393.)  $\beta$

### Atomgewichtsbestimmung des Calciums.

Von Herzfeld.

Der vom Verf. gefundene Werth 39,673 wurde auf die Clarke'schen Zahlen  $H = 1$ ,  $C = 11,92$ ,  $O = 15,879$  bezogen, was aber bei Citaten seitens anderer Autoren meist übersehen wurde; für  $C = 12$  und  $O = 16$  berechnet sich 39,962, eine Zahl, die den älteren Werthen bedeutend näher liegt. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 118.)  $\lambda$

### Experimentaluntersuchung über die Dielektricitätsconstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Von Karl Bädeker.

Verf. hat die Nernst'sche Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten für Gase und Dämpfe ausgebildet und diese Grösse für gasförmigen Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Salzsäure, Ammoniak, Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, sowie im Dissociationszustande befindliches Stickstoffdioxid in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Viele dieser Substanzen waren bisher noch gar nicht untersucht. Als Hauptresultat ist ausser dem experimentellen Material der Nachweis zu betrachten, dass die Gültigkeit der Clausius-Mossotti'schen Formel für Temperaturunterschiede wahrscheinlich mit der des Maxwell'schen Gesetzes für Gase Hand in Hand geht. Gilt für ein Gas die Maxwell'sche Gleichung nicht, so ist die Abweichung von der Clausius-Mossotti'schen Formel derart, dass bei höherer Temperatur eine Annäherung der Dielektricitätsconstanten an das Quadrat des Brechungsindex stattfindet. (Ztschr. physikal. Chem. 1901. 36, 305.)  $n$

### Ueber die Aenderung der freien Energie bei der Bildung einiger schwer löslicher Metallsalze.

Von Arthur Klein.

Verf. hat eine ganze Reihe von Elementen gemessen, die nach dem Schema aufgebaut waren:

Metall-amalgam	I. schwer lösliches Salz des Metalles	wässrige Lösungen entsprechendes I. Kaliumsalz mit Kaliumnitrat im Ueberschuss	II. schwer lösliches Salz des Metalles	Metall-amalgam.
Pb-Amalg.	PbJ <sub>2</sub>	$\text{KJ} + \text{KNO}_3$ z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4$	PbSO <sub>4</sub>	Pb-Amalg.

Hier fand sich gerade beim Blei eine Anzahl elektromotorisch wirksamer endothermischer Reactionen, von denen bisher nur eine einzige von Burgarsky gefunden war, und die besonders deutlich die Unrichtigkeit der sogenannten Thomson'schen Regel darlegen. Die Reaction:



ist oberhalb  $+8^\circ$  eine exothermische, unterhalb  $+8^\circ$  eine endothermische Reaction. (Ztschr. physikal. Chem. 1901. 36, 361.)  $n$

Studien über Zinnsalzlösungen. I. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Zinnchlorür und Salzsäure. Von S. W. Young. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 21.)

Eine Modification der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung von Ueberführungszahlen und eine Untersuchung des Einflusses der Constitution auf ihren Werth bei einigen drei-ionigen Salzen. Von Arthur A. Noyes. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 37.)

Eine vergleichende Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte von Asphalten. Von Charles F. Mabery und Otto J. Stieplein. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 16.)

Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioactive Substanzen. Von K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss<sup>1)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 407.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber die Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft.

Von W. Eidmann und L. Moeser.

Bedeutende Nitridmengen erhielten 1896 Rossel und Franck<sup>2)</sup> bei dem Erhitzen von Magnesium und Calciumcarbid, wobei das Magnesium der Hauptsache nach in Magnesiumnitrid übergeht, während das Calciumcarbid oxydirt wird. An Stelle des Calciumcarbids lassen sich, wie die Verf. gefunden haben, auch viele andere Körper mit Erfolg anwenden. Theils sind dies Oxyde, auf welche das Magnesium reducirend einwirkt, theils sind es schwer flüchtige Metalle und gewisse andere Stoffe, die keine oder eine nur unwesentliche Veränderung bei der Reaction erleiden. Ausser der Temperatur ist in zweiter Linie auch die Grösse der Deckelöffnung des Tiegels von wesentlichem Einfluss auf die Menge des gebildeten Nitrids. Am geeignetsten erwies sich eine stecknadelgrosse Oeffnung, bei deren Anwendung eine nur 1 mm dicke, weisse Oxydschicht entsteht. Zur vollständigen Umwandlung des Magnesiums genügt unter diesen Umständen ein 15—20 Min. dauerndes Erhitzen vor dem Gebläse. Man verfährt am besten folgendermaassen: Einen kleinen Eisentiegel füllt man zu zwei Drittel mit Magnesiumpulver und bedeckt ihn mit einem durchlochtem Eisendeckel. Zur Herstellung eines luftdichten Verschlusses verkittet man den Raum zwischen Deckelrand und Tiegel mit angefeuchteter Asbestmasse und vertreibt dann die Feuchtigkeit durch vorsichtiges Erhitzen des oberen Theiles des Tiegels. Hierauf erhitzt man mit der schräg gestellten Flamme des Gebläses den Tiegel 15—20 Min. lang auf helle Rothgluth. Das erkaltete Reactionproduct stellt eine gelb-grüne Masse dar, bedeckt mit einer dünnen, weissen Schicht. Die gelb-grüne Masse besteht aus nahezu reinem Magnesiumnitrid (gefunden 96—98 Proc. Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), während die obere weisse Schicht Magnesiumoxyd ist. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 390.)  $\delta$

### Ueber die Alkalikupfercarbonate.

Von Max Gröger.

Die blauen Lösungen, welche durch Einbringen von Kupfersulfat in die Lösungen der Alkalicarbonate entstehen, geben bei längerem Stehen, je nach dem Verhältniss zwischen Kupfer und Alkali, je nachdem saures oder normales Alkalicarbonat oder beide zugleich vorhanden sind, je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen entweder Ausscheidungen von malachitgrünen, mikroskopisch kleinen, runden Körnchen basischen Kupfercarbonates oder Krystalle eines Alkalikupfercarbonates. Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse ergab sich, dass für die Bildung eines unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisenden Kaliumkupfercarbonates nur ganz concentrirte Lösungen von saurem Kaliumcarbonat anzuwenden sind und normales Kaliumcarbonat möglichst auszuschliessen ist. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Kaliumkupfercarbonates wurden einige Versuche ausgeführt. Verf. hat für dasselbe die Formel  $8\text{CuO} \cdot 2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{CO}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  aus den Analysenzahlen berechnet. — Für die Bildung von Natriumkupfercarbonat ist im Gegensatz zu jener des Kaliumdoppelsalzes neben saurem Natriumcarbonat auch normales erforderlich. Die erhaltenen Krystalle entsprachen in ihrer Zusammensetzung der Formel:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 429.)  $\delta$

<sup>1)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1901. 25, 230. <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 38.

**Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid.**

Von Alfred Stock und Otto Poppenberg.

Ganz anders als Borchlorid verhält sich Borbromid gegen Schwefelwasserstoff. Es reagiert, wie sich übrigens aus den thermischen Daten voraussehen liess, bereits in der Kälte glatt mit Schwefelwasserstoff. Bromwasserstoff geht fort, und es bilden sich schön krystallisierte weisse Körper. Leider gelang es noch nicht, auf diesem Wege einheitliche Verbindungen zu fassen. Bessere Resultate erzielten die Verf., als sie den Schwefelwasserstoff auf Lösungen des Borbromids wirken liessen. Sie verwendeten Benzol und Schwefelkohlenstoff mit gleich gutem Erfolg als Lösungsmittel. Die Verf. erhielten in theoretischer Ausbeute einen hübsch krystallisierten Körper von der Zusammensetzung  $B_2S_3, H_2S$ , also die der Metaborsäure entsprechende Sulfoverbindung. Er krystallisiert in langen weissen Nadeln, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen. Durch Wasser wird der Körper unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff heftig zersetzt. Er löst sich unverändert in Benzol und Schwefelkohlenstoff und lässt sich daraus umkrystallisieren. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 399.)  $\delta$

Ueber das Verhalten von Jod und Brom gegen Chlorheptoxyd und Perchlorsäure. Von Arthur Michael und Wallace T. Conn. (Amer. Chem. Journ. 1901. 25, 89.)

**3. Organische Chemie.****Ueber die Ester der Aminosäuren.**

Von Emil Fischer.

Wie Th. Curtius<sup>3)</sup> vor längerer Zeit gezeigt hat, lassen sich die Ester des Glykokolls, welche man zwar früher schon durch Einwirkung von Jodalkyl und Alkohol erhalten, aber nur in Form ihrer Salze isoliert hatte, viel leichter durch Alkohol und Salzsäure bereiten, und die freien Ester werden aus den Hydrochloraten durch die berechnete Menge Silberoxyd als unzersetzt destillierende, stark basische Flüssigkeiten gewonnen. Sehr viel einfacher erreicht man nach dem Verf. dasselbe Ziel durch Alkali in concentrirter wässriger Lösung. Durch gute Abkühlung lässt sich die Verseifung der Ester vermeiden, und fügt man hinterher noch trockenes Kaliumcarbonat zu, so lassen sich auch die ganz leicht löslichen Producte so vollständig ausäthern, dass die Ausbeuten fast ebenso gut sind, wie bei der Anwendung von Silberoxyd. Auf diese Weise hat Verf. die neutralen Aethylester des Glykokolls, Sarkosins, Alanins, der  $\alpha$ -Aminobuttersäure, des *l*- und *r*-Leucins, der racemischen  $\alpha$ -Amino-*norm*-capronsäure, des Phenylalanins, des Tyrosins, der *d*-Asparaginsäure und der *d*-Glutaminsäure dargestellt. Die Ester der Monaminsäuren sind, mit Ausnahme des schön krystallisierten Tyrosinderivates, alkalisch reagierende Flüssigkeiten, welche sämmtlich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren, und deren Löslichkeit in Wasser mit steigendem Moleculargewicht abnimmt. Besonders eignen sich diese Ester auch zur Isolirung der Aminosäuren aus complicirten Gemischen. In den Estern ist die Aminogruppe ebenso reactionsfähig wie in den gewöhnlichen Aminen, und da die Ester ausserdem zum Unterschied von den freien Säuren in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind, so erscheinen sie für die Bereitung von zahlreichen Derivaten der Aminosäuren besonders geeignet. Besonders leicht verwandeln sich die Ester auch unter Abgabe von Alkohol in Producte, die dem Glycinanhydrid entsprechen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 433.)  $\delta$

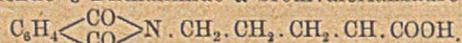
**Synthese der  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure.**

Von Emil Fischer.

Dem Verf. ist es gelungen, die  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure zu gewinnen, welche er für die inactive Form des Ornithins hält. Als Ausgangsmaterial diente der  $\gamma$ -Phthalimidopropylmalonsäureester, welchen S. Gabriel<sup>4)</sup> aus Phthalimidkalium, Propylenbromid und Malonsäureester bereitete, und welcher ihm für die Synthese der  $\delta$ -Amidoveraliansäure diente. Die Verbindung nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur an dem tertiären Kohlenstoff ein Atom Brom auf und liefert den Phthalimidopropylbrommalonsäureester

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \text{COOC}_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOC}_2H_5 \end{array} Br$$

Diesen führt man durch Verseifung und Abspaltung von einem Carboxyl in die entsprechende  $\delta$ -Phthalimido- $\alpha$ -bromveraliansäure über:



Diese verliert schon beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 50° das Halogen, und wenn das zuerst resultierende Product, welches noch den Phthalsäurerest enthält, nachträglich mit starker Salzsäure gespalten wird, so entsteht in reichlicher Menge die Diaminoveraliansäure. Aus derselben liess sich leicht das schön krystallisierende Dibenzoylderivat bereiten, und dieses zeigte die grösste Aehnlichkeit mit dem Dibenzoylornithin, welches Jaffé unter dem Namen „Ornithursäure“ beschrieben hat, und aus welchem auch das Ornithin selbst zuerst gewonnen wurde.

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1883. 16, 753; 1884. 17, 953; ferner Curtius und Goebel: Journ. prakt. Chem. 1888. 37, 150.

<sup>4)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1890. 23, 1767; 1891. 24, 1365.

Das natürliche Product ist nur optisch activ. Die synthetische  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure ist somit als die racemische Form des Ornithins aufzufassen. — Das Verfahren, welches zur Synthese der  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure gedient hat, wird mit dem von Gabriel und Maass dargestellten Phthalimidobutylmalonsäureester voraussichtlich das inactive Lysin liefern, und noch leichter dürfte aus dem Phthalimidoäthylmalonsäureester die  $\alpha, \gamma$ -Diaminobuttersäure zu gewinnen sein. So gedenkt Verf. auch noch zum Arginin zu gelangen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 454.)  $\delta$

**Zur Kenntniss des Asparagins und der Asparaginsäure.**

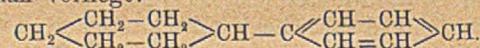
Von Adolf Jolles.

Verf. hat weitere Oxydationsversuche mit Permanganat in saurer Lösung mit der Asparaginsäure vorgenommen. Hierbei konnte nach erfolgter Oxydation in einem aliquoten Theile der Probe der gesammte Stickstoff durch Bromlauge im Azotometer frei gemacht werden. Nachdem aber die Fällung mit ätherischer Oxalsäurelösung ein absolut negatives Resultat ergab, so ist hierdurch eine quantitative Abspaltung von Ammoniak erwiesen, und es erscheint somit höchst unwahrscheinlich, dass die Gruppe  $CH.NH_2$  in vorliegendem Complexe durch die Oxydation in Harnstoff übergeführt werden kann. Um so überraschender war der Verlauf des Oxydationsprocesses beim Asparagin, bei welchem die Hälfte seines Stickstoffs in Harnstoff umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Ammoniak auftritt. Nachdem nach der Oxydation der Asparaginsäure es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Harnstoff der  $CH.NH_2$ -Gruppe entstammt, wird man zur Annahme gezwungen, dass die Bildung des Harnstoffs aus der  $CO.NH_2$ -Gruppe erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 386.)  $\delta$

**Bildung eines Kohlenwasserstoffs  $C_{12}H_{16}$  aus Chinit.**

Von Richard Willstätter und Rudolf Lessing.

Die Verf. haben Schwefelsäure auf Chinit einwirken lassen, in der Absicht, dieses 1,4-Glykol in ein dem Chineol analoges Oxyd überzuführen. Dies gelang nicht. Unter den Reactionsproducten befand sich in beträchtlicher Menge eine durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus Chinit entstandene Verbindung von der empirischen Formel des Dihydrobenzols, nämlich ein Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{16}$ , der sich wohl aus intermediär auftretendem Dihydrobenzol unter der Einwirkung von Schwefelsäure gebildet hat. Dieser Kohlenwasserstoff ist gesättigt und enthält wahrscheinlich einen Benzolrest, da er bei der Nitrirung und darauf folgenden Reduction ein aromatisches Amin liefert. Es ist daher anzunehmen, dass in dem Kohlenwasserstoff das noch nicht beschriebene Phenylcyclohexan vorliegt:

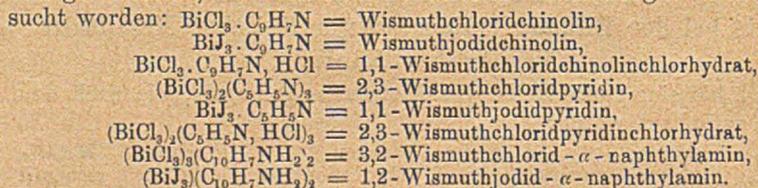


Der Chinit wurde nach den Angaben von Baeyer's<sup>5)</sup> durch Reduction von Diketo-hexamethylen dargestellt. Die Trennung der *cis-trans*-isomeren Formen konnte in einfacher Weise durch Krystallisation aus Acetonlösung bewirkt werden. *cis*- und *trans*-Chinit gaben bei der Einwirkung von Schwefelsäure das nämliche Resultat. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 506.)  $\delta$

**Verbindungen von Wismuthchlorid mit organischen Basen.**

Von L. Vanino und O. Hauser.

Wismuthchlorid wird aus seinen Lösungen durch aromatische Basen gefällt, theils unter weiter gehender Zersetzung, theils jedoch unter Bildung wohl charakterisirter Verbindungen. Die Verf. haben eine Reihe derartiger Verbindungen hergestellt. Als Ausgangsmaterial benutzten sie Wismuthchlorid, in Aceton gelöst. In dieser Lösung bewirken organische Basen je nach ihrem Charakter verschiedene Niederschläge. Zunächst zeigte sich, dass Anilin, Dimethyl- und Diäthylanilin, sowie die Toluidine nur unter weitgehender Zersetzung reagieren und keine einheitlichen Reactionsproducte liefern. Dagegen wurden mit Chinolin, Pyridin, Naphthylamin und Diphenylamin, auch mit Morphin und Anhydroformaldehydanilin sehr gut charakterisirte Niederschläge erhalten, von denen nachstehende Verbindungen näher untersucht worden:

(D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 416.)  $\delta$ **Ueber die Condensation von Benzaldehydcyanhydrin mit Urethan.**

Von Fritz Lehmann.

Erhitzt man moleculare Mengen von Urethan und Benzaldehydcyanhydrin längere Zeit auf dem Wasserbade, so entweicht Blausäure. Es entsteht das zuerst von Bischoff<sup>6)</sup> aus Benzaldehyd und Urethan dargestellte Benzylidendiurethan, während die Hälfte des angewandten Nitrils nicht an der Reaction theilnimmt.

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN + 2NH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2C_2H_5)_2 + HCN + H_2O.$$

Dagegen vollzieht sich die Condensation zum Nitril einer Aminosäure,

<sup>5)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1894. 278, 88.

<sup>6)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1874. 7, 634.

wie zwischen Harnstoff und Benzaldehydcyanhydrin, wenn man dem Reaktionsgemisch aus Urethan und diesem Cyanhydrin die für 1 Mol. berechnete Menge wasserfreies Chlorzink beifügt. Es entsteht dann das Nitril der Phenylurethanoessigsäure (oder das Urethanobenzylcyanid) in so glatter Reaction, dass 80 Proc. desselben in reinem Zustand isolirt werden:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

Das Nitril lässt sich durch kalte rauchende Salzsäure glatt in das Amid überführen. Aus dem Amid wurde der Ester der Säure und danach diese selbst dargestellt. — Eine merkwürdige Umwandlung des oben besprochenen Condensationsproductes ist seine Ueberführung in  $\alpha$ -Phenylhydantoin durch Behandlung des Amids bei Wasserbadtemperatur mit starker Kalilauge (33-proc.). In der Absicht, das Urethanobenzylcyanid in ein Derivat des Oxyharnstoffs überzuführen, hat Verf. in siedender alkoholischer Lösung 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin einwirken lassen. Es trat aber nur 1 Mol.-Gew., und zwar unter Anlagerung, in Reaction. Das Product ist ein schön krystallisirter Körper, der Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen reducirt. Verf. nimmt in diesem Körper einen Vertreter der den Amidoximen isomeren Oxamidine an mit der Gruppe  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 366.)  $\delta$

#### Zur Kenntniss der Egoninsäure.

Von Richard Willstätter und Adolf Bode.

C. Liebermann<sup>7)</sup> hat vor mehr als 10 Jahren die Egoninsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , als Nebenproduct der Oxydation von Tropin und Egonin mit Chromsäure aufgefunden: *l*- und *d*-Egonin lieferten die linksdrehende Modification vom Schmelzpt. 117,0. Tropin dagegen eine bei ca. 90° schmelzende Säure von zweifelhafter Reinheit. Die Verf. haben den Methylester der Egoninsäure untersucht und bemerkt, dass derselbe kein Nitrosamin liefert und nicht benzoylirt werden kann. Es hat sich gezeigt, dass die Egoninsäure jeglicher Herkunft die Gruppe  $\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , also tertiären Stickstoff, enthält. Die Verf. halten es für wahrscheinlich, dass die Egoninsäure N-Methylpyrrolidin- $\alpha$ -essigsäure ist, und glauben, dass ihre Bildung aus Tropin und Egonin nach folgendem Schema stattfindet:



Die Egoninsäure erscheint hiernach als ein Homologes der Pyrrolidon-carbonsäure. Versuche zur synthetischen Darstellung der Egoninsäure sind in Angriff genommen worden. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 519.)  $\delta$

#### Ueber das Bilifuscin.

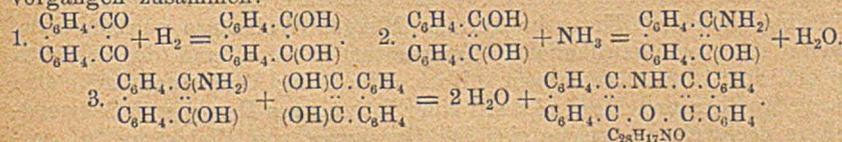
Von Leo R. von Zumbusch.

Verf. untersuchte 4 kg menschliche Gallensteine, so dass er in der Lage war, das Bilifuscin reiner darzustellen, als es früher der Fall war, und zur Analyse zu bringen. Nach diesen Untersuchungen stellt sich das Bilifuscin als ein zwar nicht krystallisirt erhaltener, aber durch Löslichkeit und andere beschriebene physikalische Eigenschaften wohl charakterisierter, die Formel  $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{N}_7\text{O}_{14}$  besitzender, die gebräuchlichen Gallenfarbstoffreactionen nicht gebender Körper dar, dessen Stickstoff derartig gebunden ist, dass er nicht durch Zersetzung mit rauchender Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt werden kann. Verf. stellt weitere Untersuchungen über diesen Körper an. (Ztschr. physiol. Chem. 1901. 31, 446.)  $\omega$

#### Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phenylhydrazin.

Von Eug. Bamberger und Jacob Grob.

Phenanthrenchinon verwandelt sich unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in eine hochmoleculare, äusserst widerstandsfähige Substanz von der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Nach Ansicht der Verf. setzt sich die Reaction zwischen Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin bzw. dem aus letzterem entwickelten Wasserstoff und Ammoniak aus folgenden Theilvorgängen zusammen:



Diesen Körper  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}$  bezeichnen die Verf. als Phenanthroxazin. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 533.)  $\delta$

Ueber Oxycumarincarbonsäuren. Studien über Cumarine, VI. Mittheilung. Von H. v. Pechmann und Erdmann Graeger. VII. und VIII. Mittheilung. Von H. v. Pechmann und E. v. Krafft. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 378, 421, 423.)

Ueber  $\alpha$ -Methylglutarsäure, ein Polymerisationsproduct der Acrylsäure. III. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren. Von H. v. Pechmann und O. Röhm. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 427.)

Ueber das 2-Oxybenzylacetophenon. Von W. Feuerstein und A. Musculus. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 409.)

Ueber einige substituirte Benzalindanone. Von W. Feuerstein. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 412.)

Ueber das 3,4,3',4'-Tetramethoxystilben. Von W. Feuerstein. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 415.)

Ueber die Einwirkung von primären Aminen auf Mucobrom- und Mucochlorssäure und deren Ester. (I. Mittheilung.) Von H. Simonis. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 509.)

Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon und die Oxydation des Benzaldehydrazons. Von Eug. Bamberger und Jac. Grob. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 523.)

Ueber das Acetylamidrazon. Von Eug. Bamberger und Jacob Grob. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 539.)

Ueber die Constitution der Hämaminsäuren. Von William Küster. Ueber den Inhalt dieser Arbeit ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ referirt worden<sup>8)</sup>. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 315, 174.)

### 4. Analytische Chemie.

#### Bereitung von $\frac{1}{1}$ -, $\frac{2}{10}$ -, $\frac{10}{10}$ - etc. Schwefelsäure von genauer Stärke.

Von Richard K. Meade.

Verf. zersetzt durch den elektrischen Strom eine Lösung von 12,487 g reinem krystallisirten Kupfersulfat in ca. 750 ccm destillirtem Wasser, um z. B.  $\frac{10}{10}$ -Schwefelsäure zu bereiten. Das Kupfer wird sämtlich niedergeschlagen, die Schwefelsäure bleibt unzersetzt in der Lösung, welche zu 1 l aufgefüllt wird. Ein Strom von 1—1½ A. muss ungefähr 8 Std. durch die Lösung durchgeleitet werden. Soll  $\frac{1}{1}$ -Schwefelsäure bereitet werden, so löst man 124,87 g Kupfersulfat in 800 ccm Wasser und führt die Zersetzung durch einen Strom von 2,5 A. aus, welche ca. 12 Std. in Anspruch nimmt. In beiden Fällen dient ein Platinstab als Anode, ein Kupferblech als Kathode. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 12.)  $\gamma$

#### Kilgore's Modification

#### der volumetrischen Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Von C. B. Williams.

Die in Amerika übliche, ausgezeichnet befriedigende Resultate gebende Methode wird, wie folgt, ausgeführt<sup>9)</sup>: Der gesammte Inhalt einer 200 ccm-Flasche wird auf gewöhnliche Weise durch Kochen auf dem Sandbade in Lösung gebracht, nämlich 2 g Düngemittel mit 30 ccm concentrirter Salpetersäure und 10 ccm concentrirter Salzsäure, und bis auf 8 oder 10 ccm concentrirt, ausser bei Düngemitteln, welche viel Eisen und Thonerde enthalten. In diesem Falle werden 30 ccm concentrirte Salzsäure zuerst allein zugegeben und ungefähr 30—40 Min. gekocht, danach, wenn etwas abgekühlt, 30 ccm concentrirte Salpetersäure, worauf das Kochen fortgesetzt wird, bis der Ueberschuss an Salzsäure entfernt ist. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke auf und filtrirt aliquote Theile ab oder lässt mehrere Stunden vor dem Abmessen mit der Pipette stehen. 20 ccm der Lösung, 0,2 g Düngemittel entsprechend, (ausser bei Proben, welche über 20 Proc. Phosphorsäure enthalten, wobei man 10 ccm verwendet) werden in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben abgemessen, dessen innerer Halsdurchmesser ca. 40 mm misst, und hierzu 10—12 g Ammoniumnitrat und 50 ccm destillirtes Wasser gegeben. Den Ueberschuss der Säure neutralisirt man mit Ammoniak. Sobald der Inhalt abgekühlt ist, werden 30 ccm frisch filtrirte Molybdänlösung zugesetzt, und die Flasche bringt man nach sicherem Verschluss mit einem Gummistopfen in eine Wagner'sche Schüttelmaschine, welche durch einen Heissluftmotor getrieben wird, und schüttelt 30 Min. lang. Die Maschine lässt man am vortheilhaftesten 45—55 Umdrehungen in der Minute machen. Danach filtrirt man und wäscht auf einem Absaugefilter aus. Das Filtrat wird unter Umrühren titrirt. Zur Bestimmung des unlöslichen Antheiles werden 40 ccm Lösung genommen, welche 0,4 g Düngemittel entsprechen.  $\gamma$

#### Ueber das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat.

Von O. Kühling.

Im Anschluss an seine vor einiger Zeit ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure<sup>10)</sup> hat Verf. das Verhalten der arsenigen Säure einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass auch diese mit Permanganat bestimmt werden kann. Arsenige Säure wird nämlich in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat glatt oxydirt (ohne Anwendung von Zinksulfat), wenn man die Operation in ziemlich stark saurer Lösung und annähernd bei Siedehitze vornimmt. Man erwärmt die arsenige Säure zunächst mit einer etwa 30—40-proc. Schwefelsäure, wobei nach kurzer Zeit fast vollständige Lösung eintritt. Die Analyse selbst führt man in der Weise aus, dass man die auf etwa 100 ccm verdünnte Lösung im Erlenmeyer bis fast zum Sieden erhitzt und dann anfangs rasch, später langsamer Permanganat zugeibt, wobei man von Zeit zu Zeit von Neuem erhitzen muss. Die Entfärbung geht zunächst ziemlich rasch vor sich; sind nur noch geringe Mengen unoxydirt arseniger Säure vorhanden, so erfolgt sie langsamer; man erhitzt dann nach dem jedesmaligen Permanganatzusatz 1—2 Min. lang bis fast zum Sieden und betrachtet die Oxydation als beendet, wenn nach dieser Operation die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Zu empfehlen ist es, in einer Vorprobe den ungefähren Permanganatverbrauch

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 1109.

<sup>9)</sup> Die verwendeten Normallösungen von Kaliumhydroxyd und Salpetersäure werden so bereitet, dass 1 ccm einer jeden 0,5 mg Phosphorsäure entspricht.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 355.

<sup>7)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1890. 23, 2518; 1891. 24, 606.

durch jedesmaligen Zusatz von ca. 0,5 ccm zu ermitteln, um dann in einem zweiten Versuch von vornherein so viel Maassflüssigkeit zuzugeben, als vorhin eben noch entfärbt wurde, und dann durch tropfenweisen Zusatz die Analyse zu Ende zu führen. — Die Permanganatlösungen wurden auf Tetraoxalat eingestellt. Die Berechnung ergibt sich aus den Gleichungen  $2 \text{MnO}_4\text{K} = 5 \text{O} = \frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3$  und 254 Tetraoxalat  $(\text{C}_2\text{O}_4\text{HK} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}) = \frac{5 \cdot 4 \cdot 198}{2 \cdot 2 \cdot 5} = 198 \text{As}_2\text{O}_3$ . — Die Bestimmung der arsenigen Säure durch Permanganat kann auch in alkalischer Lösung unter Zusatz von Zinksulfat geschehen. Diese Methode nimmt aber ziemlich lange Zeit in Anspruch. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 404.)  $\delta$

### Die Bestimmung der Borsäure in Alkali- und Erdalkaliboraten.

Von J. Wolff.

Unter Verwendung von Ferrinatriumsalicylat als Indicator, welchen man rasch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in concentrirter neutraler Natriumsalicylatlösung und kurzes Erwärmen auf 80° darstellt, empfiehlt Verf. für die Bestimmung der Borsäure im Borax nachstehende Arbeitsweise: Die mit ausgekochtem Wasser hergestellte Boraxlösung wird mit 0,5—1 ccm des Indicators und vorsichtig mit so viel Schwefel- oder Salzsäure, welche mit demselben Volumen Wasser verdünnt ist, versetzt, bis die Flüssigkeit eben violett gefärbt ist. Tropfenweise setzt man alsdann  $\frac{1}{4}$ -Natronlauge hinzu, bis ein Tropfen den gelb-krappfarbenen Umschlag erzeugt. Jetzt werden 20 ccm reines Glycerin, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zur Lösung hinzugegeben und die Borsäure mit  $\frac{1}{4}$ -Alkali titrirt. Die mit kohlenstoffhaltiger Natronlauge und mit Natronlauge, welche von Kohlensäure befreit war, durchgeführten Versuche gaben dieselben Resultate. — Das Calciumborat wird in möglichst wenig Salzsäure (auf 2 g Salz 1,5 ccm Salzsäure) und 40 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, allenfalls vorhandene Kohlensäure durch Erhitzen entfernt und wie oben weiter behandelt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1901. 4, 157.)  $\delta$

### Colorimetrische Bestimmung der Titansäure.

Von James Brakes.

Verf. hat die Baskerville'sche colorimetrische Methode zur Bestimmung der Titansäure folgendermaassen modificirt: Man schmilzt 5 g Erz mit der gleichen Menge Natriumfluorid und der 10-fachen Menge sauren schwefelsauren Kaliums in einem Platintiegel bei niedriger Hitze vollkommen und erhitzt schliesslich 15 oder 20 Min. bei niedriger Rothgluth, um die letzte Spur Fluor auszutreiben. Man lässt Tiegel und Deckel abkühlen, stellt ihn in ein kleines Becherglas, überschichtet mit 50 ccm 10-proc. Schwefelsäure und erhitzt bis zur Lösung. Man filtrirt in eine 500 ccm-Flasche, wäscht das Filter und den Rückstand mit heissem Wasser aus und schmilzt ihn, wenn nöthig, mit etwas von dem Carbonatgemisch, wie es Baskerville verwendet. Man lässt abkühlen und löst die Masse im Tiegel mit starker Schwefelsäure. Man erhitzt vorsichtig, bis das Erz zersetzt ist, lässt erkalten, bringt die Masse in ein Becherglas, giesst Wasser darüber und erhitzt bis zur Lösung. Nun filtrirt man, lässt das Filtrat in die 500 ccm-Flasche laufen, kühlt ab, verdünnt bis zur Marke auf 500 ccm mit Wasser und schüttelt durch. Hiervon nimmt man 100 ccm mit der Pipette heraus, bringt sie in eine Nessler'sche Röhre von 100 ccm, giebt 5 ccm Wasserstoffsperoxyd zu und rührt mit einem Stab durch. In eine zweite Nessler'sche Röhre giebt man 100 ccm 10-proc. Schwefelsäure, setzt so viel ccm Eisensulfatlösung zu, als der in 0,1 g Erz vorhandenen Eisensmenge entsprechen. Nun werden 5 ccm Wasserstoffsperoxyd zugegossen, durchgemischt und titrirte  $\text{TiO}_2$ -Lösung einlaufen gelassen, bis die gewünschte Färbung erhalten ist, wobei die Farbe bei reflectirtem Licht betrachtet wird. Verf. beschreibt noch die Bereitung der titrirten Titansäurelösung und der Eisensulfatlösung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901. 20, 23.)  $\gamma$

### Die quantitative

### Bestimmung des Chroms und Eisens durch Kaliumjodidjodat.

Von Alfred Stock und Cornelius Massaciu.

Vor einem Jahre berichtete Stock<sup>11)</sup> über die quantitative Fällung des Aluminiums mittels Kaliumjodidjodat-Lösung. Die Arbeitsweise für die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens ist die damals angegebene. Zu der schwach sauren Lösung wird ein Ueberschuss des Kaliumjodidjodat-Gemisches gegeben, nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung entfärbt und nach Zugabe noch einiger ccm Thiosulfatlösung  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Der flockige, rasch absitzende Niederschlag wird im Heisswassertrichter unter mässigem Drucke filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gegläht. Jede Analyse dauert von Anfang bis zu Ende 2—3 Std. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 467.)  $\delta$

### Eine schnelle

### quantitative Bestimmung von Eisen in Erzen, Metallen etc.

Von S. A. Ginsburg.

Die beschriebene Methode findet sich in Ledebur's Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien. Die Art der Ausführung, die Verf. wiedergibt, stammt aus dem Laboratorium der Taganrogschen metallurgischen

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 90.

Fabrik. 0,5 g fein verriebenes Erz werden in conc. Salzsäure gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und tropfenweise mit Zinnchlorürlösung in geringem Ueberschuss versetzt, bis die Lösung farblos geworden ist. Die zuzusetzende Lösung besteht aus 90 g Zinnchlorür in 180 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Die Lösung wird durch Glaswolle in eine Mischung von 750 ccm Wasser und 375 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 filtrirt. Der Ueberschuss an Zinnchlorür wird durch Sublimat (1:20) entfernt, wobei wiederum ein geringer Ueberschuss nöthig ist. Die erhaltene Lösung wird in einen Erlensmeyer-Kolben gegossen, auf ca. 1 l verdünnt, 20 ccm Mangansulfatlösung zugefügt (50 g Mangansulfat, 75 ccm conc. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser) und mit Kaliumpermanganat titrirt. Statt des Mangansulfates kann auch folgende Lösung angewendet werden: 200 g Mangansulfat in 1000 Wasser und etwas Schwefelsäure gelöst und 1000 ccm Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,3, 600 ccm Wasser und 400 ccm Schwefelsäure zugefügt. Sollte sich das zu untersuchende Erz in Salzsäure nicht lösen, so wird es auf gewöhnliche Weise aufgeschlossen. (Farmaz. Westn. 1900. 4, 866.)  $\alpha$

### Eine neue Methode

### zum sicheren Nachweis von Acetessigsäure im Harn.

Von S. Liplawsky.

Das Verfahren ist eine Modification des Arnold'schen, welches bei geringen Mengen Acetessigsäure versagt. Es erfordert eine salzsaure 1-proc. Lösung von *p*-Amidoacetophenon und eine ebenfalls 1-proc. Lösung von Kaliumnitrit. 6 ccm der ersten und 3 ccm der zweiten Lösung werden mit dem gleichen Volumen Harn versetzt, dann mit einem Tropfen Ammoniak; das Ganze wird tüchtig durchgeschüttelt, wobei eine ziegelrothe Färbung entsteht. Von dieser Mischung nimmt man 10 Tropfen bis 2 ccm — je nach dem Gehalte des Harns an Acetessigsäure — und setzt 15—20 ccm conc. Salzsäure, 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung und 3 ccm Chloroform hinzu. Bei vorsichtigem Bewegen, das eine Emulsion des Chloroforms vermeidet, nimmt dieses nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Min. selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Acetessigsäure einen charakteristischen violetten Farbenton an, während es sich bei Abwesenheit derselben gelblich oder schwach röthlich färbt. Die violette Farbe bleibt Wochen lang unverändert. (D. med. Wochenschr. 1901. 27, 151.)  $\beta$

### Nachweis von Citronen- und Weinsäure.

Von G. Paris.

Verf. hat die verschiedenen zum Nachweise von Citronen- und Weinsäure vorgeschlagenen Verfahren auf ihre Empfindlichkeit geprüft und Folgendes beobachtet: Nach dem Verfahren von Athenstädt kann man noch 0,007 g Weinsäure in 1 g Citronensäure nachweisen, wenn mit gesättigtem Kalkwasser, welches man direct vor dem Gebrauche filtrirt, gearbeitet wird. 0,2 Proc. Weinsäure lassen sich in der Citronensäure nach Pusch und nach Salzer nachweisen. Nach ersterem wird 1 g Substanz mit 5—6 ccm conc. Schwefelsäure 1 Std. lang auf dem Wasserbade bei etwa 90° erhitzt. Reine Citronensäure giebt hierbei eine gelbe Flüssigkeit, während man bei Gegenwart von Weinsäure eine dunkelrothe Lösung erhält. Zucker- und gerbstoffhaltige Citronensäure wird bei dieser Behandlung schwarz. Fällt man Lösungen, welche Citronensäure und Zucker enthalten, mit Bleiessig, zersetzt den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff und erhitzt das concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit — wahrscheinlich in Folge eines geringen Zuckergehaltes — nicht gelb, sondern amethystroth. Der Salzer'sche Nachweis von Weinsäure in Citronensäure beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Körper gegen Chromsäure. Fügt man zu 5 ccm einer 2-proc. Citronensäurelösung je 1 ccm 10-proc. Kaliumchromatlösung und verdünnte Schwefelsäure (1 + 5), so tritt kein Farbumschlag der Flüssigkeit ein, bei Gegenwart von Weinsäure färbt sich jedoch die Lösung hellblau. Um sehr geringe Mengen Weinsäure nachzuweisen, muss man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten und den Versuch event. auf 12 Std. ausdehnen. Noch etwa 1 mg Weinsäure kann man nach Mohler und Denigès mit einer Lösung von Resorcin in Schwefelsäure nachweisen, welche sich bei Gegenwart von Weinsäure bei vorsichtigem Erwärmen auf höchstens 130—140° violett färbt. Citronen-, Apfel-, Gerb- und Bernsteinsäure zeigen keine Reaction mit Resorcin, während Oxalsäure Grünfärbung hervorruft. Der Nachweis von Spuren Citronensäure in Weinsäure oder Aepfelsäure gelingt leicht nach Mann<sup>12)</sup>, welcher die Substanz mit Glycerin zur Trockene eindampft, den Rückstand in Ammoniak unter Erhitzen löst und die von letzterem befreite Lösung mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Bei Gegenwart von Citronensäure tritt Grünfärbung ein. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel 1901. 4, 160.)  $\beta$

### Einfluss der Temperatur auf die spec. Drehung des Rohrzuckers.

Von Schönrock.

Gegen des Verf. Versuche, nach denen die Normallösung für je 1° Temperatursteigerung eine Drehungsabnahme von etwa 0,022° Ventzke zeigt, und zwar in Folge Abnahme der spec. Rotation, hat Wiechmann

<sup>12)</sup> Siehe auch Chem.-Ztg. 1885. 9, 716.

jüngst verschiedene Einwände erhoben; Verf. weist diese als unzutreffend oder unbegründet zurück, hält vielmehr Wiechmann's eigene Versuche für mit zufälligen und auch mit systematischen Fehlern behaftet und bleibt bei seiner Ansicht, dass in der Praxis bei sorgfältigem Arbeiten keine Constanz der spec. Rotation anzunehmen ist. Stellt man die Normlösung bei 20° C. her und polarisirt in einem Instrument der Temperatur  $t^{\circ}$  bei  $t^{\circ}$ , so hat man, falls  $t$  nahe bei 20° liegt, zur Ablesung 0,065 ( $t-20^{\circ}$ ) hinzu zu addiren. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 106.)  $\lambda$

### Maassanalytische Invertzucker-Bestimmung.

Von Stolle.

Verf. bestimmt das nicht reducirte Kupfer der Fehling'schen Lösung, indem er es in Kupferoxydammoniak überführt und dieses mit Cyankalium titrirt, wobei ein scharfer, auch bei künstlichem Lichte gut erkennbarer Farbenumschlag von blau-violett in farblos eintritt. Unter den vom Verf. genau angegebenen Bedingungen giebt das Verfahren vortreffliche, mit denen der Gewichtsanalyse gut stimmende Resultate, so dass es als ebenso sicher wie bequem und rasch für praktische Zwecke bestens zu empfehlen ist. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 111.)  $\lambda$

Zur Frage über die Bestimmung der Gesamt-Oxydirbarkeit des Wassers durch Permanganat. Von A. F. Dostewski. (Wratsch 1901. 22, 40.)

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Einige Bemerkungen über die Analyse von Trink- und Mineralwasser.

Von N. A. Orlow.

Bei der Bestimmung der Kieselsäure in Wässern, die reich an  $\text{SO}_3$  und  $\text{CaO}$  sind, bestrebt sich Verf., diese Bestandtheile zuerst auszufällen und die Kieselsäure darauf in üblicher Weise zu bestimmen. Die Anwendung von Chlorbaryum verbot sich aus dem Grunde, weil ein Ueberschuss desselben mit dem schwefelsauren Baryt auch kieselsaures Baryum fällen würde, oxalsaures Ammonium fällt aber den Kalk allein. — Bei der Bestimmung von Kalium und Natrium ist es schwierig, sie von Spuren der alkalischen Erden zu befreien. Vor dem Glühen derselben als Chloride ist der Zusatz von Barytwasser und Ammoniumcarbonat nicht genügend, es muss vielmehr mit oxalsaurem Ammonium behandelt werden. Es werden alsdann im Alkali keine Spuren von Ba, Ca und Mg gefunden, und die Bestimmung erfordert nur ein besonderes Eindampfen und Lösen. — Soll im Mineralwasser das Ammoniak colorimetrisch bestimmt werden, so ist die enthaltene Salzmenge zu berücksichtigen, besonders in Fällen, wo viel Kalk und Magnesia vorhanden ist, denn die Abscheidung derselben mit Soda und Aetznatron ist langsam und giebt leicht trübe Lösungen, die schon an und für sich auf Nessler'sches Reagens wirken können, selbst bei sehr geringem Ammoniakgehalte. Es ist hierbei besser, das Mineralwasser mit 4 bis 5 Th. destillirtem Wasser zu verdünnen. Die hierbei sich vergrößernden Fehler bei der Bestimmung sind geringer als die angeführten. Sollten die Fehler aber befürchtet werden, so muss das zu untersuchende Wasser destillirt werden. — Zur Bestimmung des Broms in Mineralwässern sind verschiedenerlei Methoden in Anwendung. Verf. bevorzugt in Fällen, wo wenig Bromid neben viel Chloriden vorhanden ist, die Anreicherung durch Ausziehen der Verdampfungsrückstände mit Alkohol. — Es folgt eine Analyse einer Quelle in Staraja-Russj, deren wesentlichste Bestandtheile Kochsalz und Calcium- und Magnesiumsulfat sind, neben etwas Brom (0,017 g im l). (Farmaz. Journ. 1901. 40, 1.)  $a$

### Eine einfache Methode

#### zur Bestimmung von Kochsalz und Margarine in der Butter.

Von B. Orshechowski.

Die Methode soll in Folge ihrer Einfachheit in dem Haushalt Eingang finden und besteht im Folgenden: Der Apparat besteht aus dem Glasröhrchen A, dessen unterer Theil ausgezogen ist und 10 Theilstriche hat, die den Procentgehalt an Kochsalz anzeigen sollen, und dem Deckel B, der so gross ist, dass er genau 3 g Butter bei Zimmertemperatur fasst. Steht keine genaue Waage zur Verfügung, so muss das Gefässchen einfach mit Butter vollgedrückt werden. Das Princip der Bestimmung besteht darin, dass sich Butterfett in 3 Th. Aether-Alkohol klar löst, während fremde Fette wie Talg, Margarine etc. viel mehr zur Lösung bedürfen und als Trübung sichtbar werden, das Kochsalz fällt als unlöslich zu Boden. Bei der Theilung ist auch die in normaler Butter enthaltene geringe Menge Milchzucker berücksichtigt, die das Volumen des Bodensatzes vergrössert. Zur Ausführung der Bestimmung werden 3 g Butter in das Gefäss B gebracht, mit der breiten Oeffnung auf das Röhrchen gesetzt und durch leichtes Erwärmen (mit einem Streichhölzchen) geschmolzen, worauf das Röhrchen bis zur Marke d mit einer Mischung von Aether-Alkohol (3:7) gefüllt wird. Letztere ist etwas alkalisch zu machen, damit die in der Butter enthaltenen Caseintheile gelöst bleiben. Das Butterfett löst sich schnell, und das Kochsalz fällt zu Boden. (Farmaz. Journ. 1901. 9, 134.)  $a$



### Brot aus Sorghum.

Von J. Finkelstein.

Auf Veranlassung der Intendantur wurden Versuche über die Verwendbarkeit des Sorghums als Brot für das Militär gemacht. Verf. giebt die Literatur über die verschiedenen Arten, die Cultur und sonstigen Mittheilungen über den Gegenstand wieder. Aus den Analysen des Sorghummehles geht hervor, dass dasselbe, je nach dem Klima und der Cultur, in seiner Zusammensetzung wechselnd ist: Stickstoffsubstanz 7 bis 11 Proc., sogar 16,8 und 22 Proc.; stickstofffreie Substanz, ausgenommen Fett, 63,2—76,7 Proc.; Fett 2,6—4,4 Proc.; Cellulose 1,33 bis 3,4 Proc.; Asche 1,52—2,3 Proc.; Wasser 9,36—11,95 Proc. Im Allgemeinen wird das Sorghumbrot gut vertragen. Ein Uebelstand ist aber der, dass der Kleber des Sorghummehles das Brot wenig porös und aufgehend macht und es daher schwer und schnell altbacken wird. Bei einzelnen Individuen ruft der Genuss des Sorghumbrottes einen schnell vorübergehenden Durchfall hervor. Aus der Untersuchung geht hervor, dass das Sorghumbrot als geeignetes Nahrungsmittel zum Ersatz von Brot Verwendung finden kann. (Wojenno mediz. Journ. 1901. 79, 306.)  $a$

### Untersuchung und Beurtheilung der Eierteigwaren.

Von A. Beythien und E. Wrampelmeyer.

Um einen Anhaltspunkt über die bei der Nudelfabrikation verwendeten Rohmaterialien zu erhalten, wurden in Dresden verschiedene Mehle und Griese untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

	Zahl der untersuchten Proben	Wasser Proc.	Asche Proc.	Gesamtphosphorsäure Proc.	Lecithinphosphorsäure Proc.	Stickstoffsubstanz Proc.	Fett Proc.	Jodz. des Fettes Proc.
Weizenmehl	3	max. 14,43 min. 13,32	0,74 0,56	0,3156 0,2603	0,0172 0,0149	14,02 10,71	1,29	121,1
Suppengries	5	max. 14,98 min. 13,21	1,01 0,70	0,4896 0,3187	0,0190 0,0145	15,86 12,66	0,84	115,3
Kaisergries	2	max. 12,80 min. 12,40	0,54 0,49	0,2489 0,2248	0,0173 0,0152	15,15 14,77	0,72 0,54	114,8 110,5
Dunstgries	1	12,66	0,46	0,2044	0,0178	12,46	0,76	110,6
Hartgries (grob)	1	12,72	0,89	0,4383	0,0199	15,33	0,89	119,5

Hiernach weichen die in Dresden zur Nudelfabrikation verwendeten Griese und Mehle in ihrer Zusammensetzung ganz wesentlich von den Mittelzahlen ab, welche Juckenack für die Beurtheilung der in Eierteigwaren vorhandenen Eimengen aufgestellt hat, und welche für den Aschengehalt 0,46 Proc., für die Gesamtphosphorsäure 0,23 Proc., für die Lecithinphosphorsäure 0,0225 Proc. und für die Stickstoffsubstanz 12 Proc. betragen. Von hohem Werth für die Beurtheilung einer Eierteigware, ob und wie viel dieselbe Eier enthält, ist neben dem Verfahren von Juckenack<sup>13)</sup>, d. h. der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure, die von Spaeth<sup>14)</sup> empfohlene Ermittlung der Jodz. des Fettes. Letzteres erhält man durch Ausschütteln von 25 g fein gemahlener Teigwaren mit 75 ccm leicht siedendem Petroläther, Eindampfen der Lösung im Wasserstoffstrom und 10 Min. langes Trocknen bei 100°. Mehl und Hartgries ergaben auf diese Weise 0,54 bzw. 0,89 Proc. Fett, dessen Jodz. 110,5 und 119,5 betragen, während das Fett vom Eigelb nach Spaeth eine Jodz. von 68—69 zeigt. Man kann nach den Verfahren von Spaeth und Juckenack noch ca.  $\frac{1}{2}$  Ei in 500 g Mehl nachweisen. Von den durch die Verf. untersuchten Eierteigwaren enthielt ein Theil keine Eier, dagegen einen Farbstoff, andere Proben mit Eigealt waren gefärbt, und ein dritter Theil verdankte seine Farbe nur dem Eigealt. Zum Nachweise von fremden Farbstoffen empfehlen die Verf. Juckenack's Methode. Was die Beurtheilung anbetrifft, so sind nach den Verf. sowohl Nudeln etc., welche keine Eier enthalten und gefärbt sind, als auch gefärbte Eiernudeln als eine Verfälschung zu beanstanden, da die gelbe Farbe nur einen Gehalt an Eiern vortäuschen kann. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1901. 4, 145.)

Der Nachweis von fremden Farbstoffen in Mehlfabrikaten gelingt auch sehr leicht durch Extraction mit verdünntem Alkohol (1:1) bei Wasserbadwärme und Ausfärben mit Woll. Rührt der Farbstoff nur vom Eigelb her, so wird derselbe von Woll nicht aufgenommen. Bezüglich der Beurtheilung von gefärbten Teigwaren (Nudeln, Graupen etc.) steht Ref. vollständig auf dem Standpunkte der Verf. Letzteren vertritt auch ein landgerichtliches Urtheil, nach welchem Farbstoffe zur Nudelfabrikation nicht erforderlich sind und gefärbte Teigwaren unbedingt als solche declarirt werden müssen. Noch nicht geklärt ist dagegen die Frage, von welchem Eigealt eine Waare als Eierteigware bezeichnet werden darf. In diesem Falle dürfte der Hausgebrauch als Norm gelten, bei welchem auf 500 g Mehl 3—4 oder (je nach der Grösse) noch mehr Eier verwendet werden. Zocifelsöhne können jedoch Eiernudeln, welche auf 500 g Mehl nicht einmal 1 Ei enthalten, und deren Preis 60 Pf. pro 500 g beträgt, nicht mehr als reelle Handelswaare bezeichnet werden, um so mehr, als auch die Verf. mehrere Nudelproben mit über 3 Eiern pro 500 g Mehl unter der Hand gehabt haben, welche nur 33—45 Pf. pro 500 g kosteten. Eine Sorte Nudeln übrigens, welche ganz gelbgrün gefärbt war, musste schon wegen des ekelhaften Aussehens beanstandet werden.  $st$

### Beschaffenheit und Eigenschaften des Maisöles. II. Bestimmung der Zusammensetzung.

Von Hermann T. Vulté und Harriet Winfield Gibson.

Das Maisöl besteht aus einem hoch complexen Gemisch von Glyceriden der Fettsäuren nebst einer kleinen Menge eines flüchtigen Oeles und einem ziemlich grossen Procentgehalt an unverseifbarer Substanz. Dem flüchtigen Oele ist der charakteristische getreideartige Geruch und Geschmack des Maisöles zuzuschreiben. Die unverseifbare Substanz besteht

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 40.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 114.

zum grössten Theile aus Phytosterin. Seiner Anwesenheit verdankt man die charakteristischste Prüfung auf Maisöl, nämlich eine schöne Violettfärbung beim Zusatz eines Tropfens conc. Schwefelsäure zur Schwefelkohlenstofflösung des Maisöles nach 24-stünd. Stehen. Eine kleine Menge Lecithin ist ebenfalls in der unverseifbaren Substanz zugegen (1,11 Proc. im Oel). Der Procentgehalt an Glycerin ist etwas hoch, 10,35—10,55 Proc. Im Maisöl sind bisher folgende unlöslichen Fettsäuren aufgefunden worden:

Name der Säure	Formel	Name des Analytikers
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	Hoppe-Seyler
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Hoppe-Seyler
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	Vulté und Gibson
Hypogaesäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Vulté und Gibson
Oleinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Hoppe-Seyler
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	Rokitiansky
Ricinoleinsäure (?)	$C_{18}H_{34}O_2$	Rokitiansky

Die löslichen Fettsäuren im Maisöl sind dagegen folgende: Ameisensäure, Essigsäure, Caproinsäure, Caprylsäure, Caprinsäure (letztere drei nur wahrscheinlich zugegen). (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 1.)  $\gamma$

## 6. Agricultur-Chemie.

### Die Assimilation des freien Stickstoffs durch Bodenbakterien ohne Symbiose mit Leguminosen.

Von Julius Kühn.

Von den verschiedenen Abtheilungen des statischen Versuches auf dem Versuchsfelde des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle bietet die Einfeldwirthschaft ein besonderes Interesse für die Forschung auf dem Gebiete der landwirthschaftlichen Bakteriologie. Auf den Parzellen der Einfeldwirthschaft folgt seit dem Jahre 1878 ununterbrochen Winterroggen auf Winterroggen. Es wurden dabei andauernd verhältnissmässig günstige Erträge erhalten, obgleich seit nachweislich 25 Jahren Leguminosen nicht angebaut worden sind. Es muss also zur Erzeugung der erforderlichen Stickstoffmenge im Boden das Vorhandensein von den Boden an gebundenem Stickstoff bereichernden Bakterien und sonstigen Mikrobenformen vorausgesetzt werden. Sie sind fähig, eine solche Function auszuführen, ohne in Symbiose mit Leguminosen treten zu müssen. Diese Voraussetzung ist auch in jüngster Zeit für das betreffende Versuchsfeld experimentell bestätigt worden. Verf. zeigt, dass auch ohne Brache bei der Folge von Winterroggen auf Winterroggen durch die Wirksamkeit dieser Stickstoff assimilirenden Bodenmikroben ein sehr günstiger Effect erzielt werden kann, wenn nur die Bedingung erfüllt ist, dass schleunigst nach der Ernte die Stoppel flach gestürzt, durch rechtzeitiges wiederholtes Eggen Vergrünung verhütet und nach guter Zersetzung der Stoppeln das Land zu mässiger Tiefe (20 cm) so rechtzeitig in schmalen Furchen zur Saat gepflügt wird, dass der Acker bis zur Ausführung derselben noch mindestens zwei Wochen sich erliegen kann. Je reichlicher Wurzeln und Stoppeln des Roggens vorhanden sind, und je günstiger und gleichmässiger ihre Zersetzung verläuft, um so mehr wird die Entwicklung und Thätigkeit der Mikroben gefördert werden. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus „Fühling's landw. Ztg.“ 1901.)  $\epsilon$

### Ueber präparirten und gebeizten Rübensamen.

Von Hollrung.

Weder die Methoden von Jessen (Warmwasserbeize bei 55°), noch die von Jaensch (Chlor, Schwefligsäure, Wasserdampf bei 38—48°), Hiltner (conc. Schwefelsäure) und Linhart (0,5-proc. Kupfervitriollösung) sind empfehlenswerth und praktisch gut und mit Sicherheit durchführbar, und das Nämliche gilt für die sog. Quedlinburger Beize, die keineswegs wirklich pilzfreie Samen liefert. Das zur Zeit beste Verfahren besteht wohl darin, den Samen auf Haufen zu schütten und mit einer 0,10-proc. Formalinlösung anzufeuchten; stärkere Lösungen sind schädlich. (D. Zuckerind. 1901. 25, 362.)  $\lambda$

Rübenbau in Spanien. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 99.)

Zuckerrohrbau in Argentinien. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 101.)

Meteorologische Einflüsse auf die Entwicklung der Rüben 1900.

Von Kuntze. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 101.)

Zuckerrohrzucht in Barbados und Antigua. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 124.)

Zuckerrohrbau in Britisch-Guyana. Von Harrison. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 130.)

Das Zuckerrohr in Indien. Von Gill. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 135.)

Rübenbau in England. Von Cave. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 137.)

Zuckerrohrkrankheiten in Indien. Von Barber. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 141.)

Unfruchtbarkeit eines Zuckerrohrbodens in Folge Gehaltes an Schwefel-eisen. Von Phipson. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 129.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Ueber die rationelle Form der Verordnung von Phosphor.

Von B. Krepis.

Verf. hat die Frage der Verordnung des Phosphors studirt und giebt an, dass der Procentgehalt des Phosphors im Oleum phosphoratum in den Pharmakopöen der verschiedenen Länder sehr verschieden ist,

was an und für sich schon nicht wünschenswerth ist. Ein Versuch zeigte, dass in 1-proc. Oleum phosphoratum bereits nach 5 Monaten keine Spur freien Phosphors mehr zu finden war. Daher erscheint das Vor-räthighalten dieses Präparates ausgeschlossen zu sein. Die deutsche Pharmakopöe verlangt eine Bereitung ex tempore, was zweifellos rationeller ist. Doch ist die genaue Abwägung kleiner Mengen Phosphor sehr umständlich, in den meisten Apotheken unmöglich, da sie nicht über chemische Waagen verfügen. Mithin ist die therapeutische Anwendung des Phosphors in dieser Form durchaus zu verwerfen. Eine andere Form der Verordnung des Phosphors ist in Pillenform. Gewöhnlich wird der Phosphor als Aether phosphoratus, der sich schwerer zersetzt, angewendet. Verf. hat 2 verschiedene Pillenmassen benutzt, 1. mit organischen Substanzen (Zucker, Stärke, Gummi arabicum), 2. mit Argilla und Glycerin (letzteres soll sich nur sehr schwer zersetzen). Angewendet wurden 2 mg Phosphor, nach einem Monat wurde der freie Phosphor im Mitscherlich'schen Apparat abdestillirt und bestimmt. 1. ergab 0,42 mg, 2. 0,13 mg Phosphor, somit hatten sich bei der Mischung aus Zucker und Stärke 18 Proc. Phosphor mehr oxydirt. Wurden die Pillen nach 10 Tagen untersucht, so erwies es sich, dass in der Argillamasse 23 Proc. Phosphor weniger oxydirt waren. Somit wird Argilla als Pillenmasse für Phosphor am geeignetsten erscheinen. (Farmaz. Journ. 1901. 40, 27.)  $\alpha$

### Zur Chemie der Ipecacuanha.

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

Aus der umfangreichen Arbeit ist als wichtigstes Resultat hervor-zuheben, dass die Ipecacuanha mindestens 3 Alkaloide enthält, und wahrscheinlich noch andere Alkaloide in kleinen Mengen. Von den von den Verf. isolirten drei Alkaloiden ist eines unkrystallisierbar, bildet aber krystallisierbare, wenn auch meist leicht lösliche Salze; für diese Base haben die Verf. den Namen Emetin beibehalten. Das zweite Alkaloid, Cephaëlin genannt, ist krystallisierbar, weniger löslich als Emetin in Aether, aber ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform und leicht löslich in Aetzalkalien. Das dritte Alkaloid, Psychotrin genannt, wurde nur in geringem Betrage isolirt und existirt in der Droge auch nur in höchst kleiner Menge im Verhältniss zum Emetin und Cephaëlin. Das Emetin ist eine amorphe, fast farblose Base vom Schmp. ca. 68° C. Die Analyse führte zur Formel  $C_{15}H_{22}NO_2$  oder  $C_{30}H_{44}N_2O_4$ . Das Cephaëlin ist, wenn es aus einer Lösung seiner Salze durch Ammoniak gefällt ist, farblos, nimmt aber am Lichte (wie Emetin) bald eine gelbe Farbe an; es schmilzt bei ca. 102° C. Die Krystalle aus Aether schmelzen im Capillarrohr bei 96—98° C. Bringt man die Krystalle auf eine Temperatur von 100° C., so findet ein Gewichtsverlust bis 4,78 Proc. statt. Bei 120° tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein, doch nimmt die Base, ohne zu schmelzen, eine braune Färbung an, jedenfalls in Folge von Zersetzung. Die Analyse der wasserfreien Base ergab als Formel  $C_{14}H_{20}NO_2$  oder  $C_{28}H_{40}N_2O_4$ . Psychotrin krystallisirt aus Aether in gut ausgebildeten, durchscheinenden Prismen von blass citronengelber Farbe; es schmilzt bei ca. 138° C. — Hinsichtlich der pharmakologischen Wirkung ist zu bemerken, dass sich Emetin und Cephaëlin als starke Emetica erwiesen haben, und zwar ist in dieser Beziehung das Cephaëlin zweifellos dem Emetin überlegen, während letzteres ein gutes Expectorans ist. (Amer. Journ. Pharm. 1901. 73, 57, 107.)  $\beta$

### Ueber die Emodine als wirksame Bestandtheile einiger abführende Drogen.

Von A. Tschirch.

Die schon erkannte Anwesenheit des Emodins im chinesischen Rhabarber und in der Rinde der Frangula und der Cascara sagrada wurde durch die von den Schülern des Verf. im Laboratorium der Universität Bern ausgeführten Arbeiten in diesen Pflanzen bestätigt und auch in der Aloë, im englischen und österreichischen Rhabarber, in der Frucht von Rhamnus cathartica und in Frucht und Blättern der Cassia Senna erwiesen. In den meisten Fällen ist Emodin von Chrysophansäure und Rhein begleitet, deren Beziehungen zum Emodin aus folgenden Formeln ersichtlich sind: Chrysophansäure (Dioxy-methylanthrachinon)  $C_{15}H_{10}O_4$ , Emodin (Trioxymethylanthrachinon)  $C_{15}H_{10}O_5$ , Rhein (Tetraoxymethylanthrachinon)  $C_{15}H_{10}O_6$ . Alle diese Verbindungen entstehen aus einem Methylanthrachinon; die Stellung der Hydroxyle und der Methylgruppe im Anthracenkerne wurde jedoch noch nicht festgestellt. Die Structurformel des Kerns lässt die Möglichkeit vieler Isomeren voraussehen; und in der That ergab sich aus den ausgeführten Untersuchungen, dass das Emodin der Aloë und der Senna sich von dem der Frangula, des Rhabarbers und Rhamnus durch einige Reactionen, sowie auch durch die Reductions-producte unterscheidet. Wird das Emodin der Aloë oder Senna mit conc. Schwefelsäure bis zur Entwicklung saurer Dämpfe erwärmt, und dann ein Tropfen der Lösung in einem Glasrohre mit wenig Wasser gemischt und mit Ammoniak neutralisirt, so bemerkt man eine violette Färbung. Bei gleicher Behandlung des Emodins der Frangula und der anderen oben genannten Pflanzen ist die Farbe kirschroth. Emodine finden sich in den genannten Drogen nicht frei, sondern in Form complicirterer, manchmal glykosidartiger Verbindungen, aus denen sie

durch Spaltung entstehen. Alle Emodine wirken in Dosis von 0,1 g abführend. — Auch andere, bisher aber wenig bekannte Bestandtheile sind in den genannten Drogen enthalten. Frangula enthält z. B. ein brechenerregendes, bei 100° seine Wirksamkeit verlierendes Ferment. Emodine können im Harn erkannt werden; zu dem Zwecke wird Harn mit einigen Tropfen Kaliumhydroxyd versetzt und gekocht, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Wird nun der abgegebene Aether mit Ammoniak behandelt, so nimmt er eine kirschrothe Farbe an. (Giorn. di Farm. di Trieste 1901. 6, 33.)  $\xi$

Die Werthbestimmung der Coca. Von William R. Lamar. (Amer. Journ. Pharm. 1901. 73, 125.)

Im Handel befindliche Asa foetida. Von M. I. Wilbert. (Amer. Journ. Pharm. 1901. 73, 131.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Ueber das Verhalten der $\alpha$ -Glykonsäure im Organismus.

Von Paul Mayer.

Bei Gelegenheit seiner Versuche über das Schicksal einiger Abbauprodukte des Traubenzuckers im Organismus konnte Verf. feststellen, dass die  $\alpha$ -Glykonsäure, welche bei der Oxydation mit Eisensalzen und Wasserstoffsperoxyd  $\alpha$ -Arabinose liefert, im Thierkörper in ganz anderer Weise oxydirt wird. Bringt man grössere Mengen Glykonsäure dem Thiere subcutan bei, so entgeht ein Theil der Säure der totalen Oxydation und wird zur  $\alpha$ -Zuckersäure oxydirt. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Thierkörper jedenfalls keine Neigung besitzt, Monocarbonsäuren der Aldehydreihe durch Oxydation an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom in Pentosen zu verwandeln, dass vielmehr die Oxydation die primäre Alkoholgruppe angreift, wie eben der Uebergang von  $\alpha$ -Glykonsäure  $\text{COOH}-\frac{\text{OH} \cdot \text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}}{\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{H} \cdot \text{H}}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  in die Zuckersäure  $\text{COOH}-\frac{\text{OH} \cdot \text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}}{\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{H} \cdot \text{H}}-\text{COOH}$  zeigt. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als die der  $\alpha$ -Zuckersäure so nahe stehende Glykuronsäure im thierischen Organismus nicht zur Zuckersäure oxydirt wird. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 492.)  $\delta$

### Ueber die physikalischen Eigenschaften der Eiweiss-Micelle.

Von Swigel Posternak.

In allgemeinen Betrachtungen über die Natur der Colloide weist Verf. darauf hin, dass das hohe osmotische Aequivalent nicht lediglich auf hohes Moleculargewicht zurückzuführen ist, da doch auch wohl definierte Körper von niedrigem Moleculargewicht in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Gefrierpunktmethode ein höheres ergeben. Es sei dies mehr auf die fehlende oder nur in geringem Grade auftretende Dissociation der Molecularaggregationen, welche Verf. als Micellen (nach Nägeli) bezeichnet, zu beziehen. Er definiert demnach Colloide als Substanzen, deren Micellen durch Wasser nicht dissociirt werden. Es entsteht nun die Frage, woher bei den zu diesen Colloiden gehörigen Albuminoiden die Verschiedenheit der Löslichkeitsbedingungen stammt. In der vorliegenden Mittheilung wird der Einfluss anorganischer Substanzen auf die Löslichkeit untersucht, wobei als Albuminoid aus verschiedenen Gründen der Reserve-Eiweisskörper aus den Samen von *Picea excelsa* benutzt wurde. Der salzsauren Lösung desselben wurden Säuren und Salzlösungen verschiedener Art, unter Einhaltung enger Concentrationsgrenzen in Bezug auf das Eiweiss, zugesetzt, bis eben der Niederschlag beim Umschütteln bestehen blieb. Daraus wurde die moleculare Concentration der fallenden Körper berechnet, und es zeigte sich, dass diese in enger Beziehung zum Dissociationsgrade steht. Hat das Verhältniss undissociirter Molekeln zu Ionen eine gewisse Grösse erreicht, so tritt Fällung des Eiweiss ein. Scheint hiernach die Lösung durch die freien Ionen bewirkt, so ergibt sich ferner, dass ausser der Zahl derselben auch ihre Beweglichkeit von maassgebendem Einfluss ist. So füllen Natriumsalze allgemein schon bei geringeren Concentrationen, also bei höherem Ionisierungsgrad als die entsprechenden Salze anderer Metalle. Ferner löst sich das Eiweiss in den zur Ausfällung eben hinreichend concentrirten Lösungen beim Erwärmen, also bei Steigerung der Ionenbeweglichkeit, auf, um beim Abkühlen wieder unverändert auszufallen. Ein solches Verhalten ist bisher nur gegenüber Salpetersäure beobachtet und als für Albumosen charakteristisch angesprochen worden. Die Reaction wurde aber mit allen Mineralsäuren und auch mit Salzen in der gleichen Weise erzielt und besagt auch nichts für die Constitution des Eiweisskörpers, denn sie gelang auch mit Eiereiweiss. Die weitere Entwicklung seiner ionistischen Auffassung will Verf. in einer späteren Mittheilung erbringen. (Ann. de l'Institut Pasteur 1901. 15, 85.)  $\text{sp}$

### Ueber das Antipepton.

Von Fr. Kutscher.

Verf. rechtfertigt sich gegen die von Siegfried erschienene Publication<sup>10)</sup>, in welcher dieser versucht hatte, die Arbeit des Verf.<sup>10)</sup> als nicht beweiskräftig hinzustellen. In dieser herangezogenen Arbeit sprach Verf. über das Antipepton Balke's und hatte gezeigt, dass das-

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 43.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 15.

selbe ein Gemenge von Hexonbasen, sowie Amidosäuren sei. Der einzige Einwand, den Siegfried machen kann, besteht nach dem Verf. nun darin, dass er das zur Pepton-Darstellung dienende Fibrin über 5 Wochen verdaute, während Balke nach 4 Tagen die Verdauung abbrach. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 504.)  $\delta$

## Klinisches Ferrometer.

Von Adolf Jolles.

Durch einige Aenderungen und Ergänzungen der Methodik wird der Gebrauch des Apparates für klinische Zwecke erleichtert. Es ist nunmehr möglich gewesen, die dem Eisengehalte normalen Blutes entsprechenden Färbungen in Intensität und Nüance in Uebereinstimmung mit dem durch den Scalentheil von 90—100 bezeichneten Bereich des Fleisch'schen Hämometerkeiles zu bringen. Der Apparat ist jetzt in solche Form gebracht, dass er mit Leichtigkeit an dem Hämometer angebracht werden kann, und dass somit die Untersuchung des Blutes gleichzeitig auf die Hämometer- und Ferrometerzahl, welche nach den vorliegenden Erfahrungen allein vergleichbare Werthe giebt, erleichtert ist. Für die Gewinnung des Blutes, die Veraschung desselben und die Herstellung und Lösung der Kaliumbisulfatschmelze werden detaillirte Vorschriften gegeben, welche für den Chemiker kein Interesse bieten. Für die Bestimmung selbst darf die Beleuchtung nur durch Argand-, Petroleum- oder Kerzenlicht erfolgen, weil nur dann die Farbenintensitäten von Glaskeil und Rhodaneisenlösung vergleichbar sind. Bei den neueren Versuchen hat sich herausgestellt, dass die früher festgestellten Zahlen für den normalen Eisengehalt des Blutes durchschnittlich zu niedrig waren. Die definitive Feststellung erfordert noch ausgedehnte Untersuchungen an geeignetem Material. (Münch. med. Wochenschr. 1901. 48, 342.)  $\text{sp}$

## Ein neues Verfahren

### zum Nachweis von Schwefelwasserstoff im Magen.

Von W. Rubin.

Nach Eingabe von Magisterium Bismuthi erscheint der Magensaft, falls in demselben Schwefelwasserstoff vorhanden war, dunkel und enthält dann die charakteristischen schwarzen, stäbchenförmigen Krystalle des Wisnuthsulfids, welche Verf. übrigens angeblich auch durch Hinzufügung einer Lösung von schwefelsaurem (!) Ammonium zu Magisterium Bismuthi erhält. (Wiener med. Wochenschr. 1901. 51, 401.)  $\text{sp}$

Beitrag zum Studium des Ursprunges des Alexins in normalem Serum. Von O. Gengou. (Ann. de l'Institut Pasteur 1901. 15, 68.)

Untersuchung über die Behandlung der Lungentuberkulose bei Kindern mit Muskelsaft nach dem Verfahren von Ch. Richet und Héricourt. Von Alb. Josias und Jean Ch. Roux. (Bull. gén. de Thérap. 1901. 141, 249.)

Behandlung der Tuberkulose mit rohem Fleisch und mit intratrachealen Injectionen von Orthoform. Von Paul Garnault. (Bull. gén. de Thérap. 1901. 141, 269.)

Ein Beitrag zur Casuistik der Zimmtsäuretherapie bei Tuberkulose. Von Julius Pollak. (Wiener klin. Wochenschr. 1901. 14, 201.)

Ueber die Behandlung der Tuberkulose mit intravenösen Zimmtsäureinjectionen. Von C. Hödlmoser. (Wien. klin. Wochenschr. 1901. 14, 209.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Aufgaben in der Geologie der Erzlager.

Von J. H. L. Vogt.

Während die amerikanischen Geologen bei der Bildung der Erzlager, z. B. derjenigen am Oberen See, der Mitwirkung des Oberflächenwassers und der secundären Anreicherung vieler Schwefelminerale einen starken Antheil zuschreiben, neigt Verf. dazu, die Entstehung der Erzlager mit eruptiven Vorgängen in der Erdkruste in Zusammenhang zu bringen. Verf. theilt die Erzlager in 3 Klassen: 1. Solche, die mit Eruptivgesteinen genetisch zusammenhängen: Cassiteritgänge in Cornwallis, Tasmanien, Erzgebirge; Apatitgänge in Norwegen und Schweden; hieran schliessen sich durch magmatische Ausscheidung die Titaneisenerze im basischen Eruptivgestein, Chromeisenstein im Peridot, die Schwefelminerale von Sudbury und von einigen Plätzen in Norwegen und Schweden, die Kupfererze von Monte Catini, die Platinmetalle und die goldhaltigen Pyrite von Rosslund. 2. Erzlager contact-metamorphischen Ursprunges: Eisenerze von Kristiania, Südungarn, Elba und Dielette, hauptsächlich Magnet- und Rotheisensteine, aber auch Kupfer-, Blei- und Zinksulfide; Verf. rechnet als Unterabtheilung hierzu die Kupfererze von Rio Tinto, Tharsis, Rammelsberg. 3. Gold-, Silber- und Bleierze in Siebenbürgen, Cripple Creek, Boulder (Colorado), Comstock und Esmeralda (Nevada), Horn Silver (Utah), San Bernardino (Californien), Durango, Guanajuato (Mexico), Cerro de Pasco (Peru), Potosi, Huanchaca (Bolivien), Hauraki (Neuseeland). Hieran schliesst er die Kupferlager von Cornwallis. Verf. bespricht dann weiter die Natur der Erzlösungen, die Vergesellschaftung mit besonderen Mineralien, die Ablagerung und Veränderung. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng., Richmond Meet.)  $\text{u}$

**Die Erzlagerstätten am Kniseb.**

In Deutsch-Südwest-Afrika sind von v. Broen am Kniseb bei Gorob, ca. 8 km östlich von Naramas, in dem Bogen, den der Kniseb nach Süden macht, ausgedehnte Erzlagerstätten gefunden worden. Dieselben haben bei Gorob eine Mächtigkeit von 1—2 m und bilden ein Formationsglied des Urthonschiefers. Die Ausdehnung der Lagerstätten ist an der Oberfläche auf 8 km sichtbar, ist aber offenbar viel grösser, da ein paar andere Kupfergruben wahrscheinlich mit dem Gorob-Vorkommen in Zusammenhang stehen. Die Erze sind Rothkupfererz ( $88\frac{1}{2}$  Proc. Cu), Kupferglanz ( $79\frac{1}{2}$  Proc.), Buntkupfererz (56 Proc.), Kupferleber- und Kupferpecherz, Malachit und Lasur. Am Ausgehenden findet sich meist ein eiserner Hut und kupfererzhaltige Quarzitkuppen. In der Nähe des Lagers sind noch Asbest im jüngeren Urthonschiefer und grosse Graphitlager gefunden worden. (Glückauf 1901. 37, 176.) u

Secundäre Anreicherung der Erzlager. Von Arthur L. Collins. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng., Richmond Meet.)

**12. Technologie.****Die Salpeter-Industrie.**

Der Salpeter-Export aus Chile begann 1830 mit 8348 t und betrug 1900 1 425 000 t. An der Industrie sind 82 Einzelunternehmungen beteiligt. Der Mittelpunkt liegt im Norden von Chile, die Gegend der Gewinnung reicht von Jazpampa bis Lagunas und von Tocopilla bis Taltal, die wichtigsten Gebiete liegen in der Provinz Tarapaca. Das Salpeterfeld ist eine Wüste, bedeckt mit einer einige cm hohen, losen Staubschicht „Chuca“, unter welcher die „Costra“, ein hartes Gestein mit etwas Salpeter, Salz und Kieselsäure liegt. 0,3—6 m unter der Oberfläche findet sich die eigentliche Salpeterschicht in einer Stärke von einigen cm bis über 1 m. Diese besteht aus Natriumnitrat bis 50 Proc., über 21 Proc. Chlornatrium, über 10 Proc. Kieselsäure, unter 2 Proc. Wasser, kleinen Mengen Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Calcium- und Magnesiumsulfat, Calciumphosphat, Kaliumjodid, Eisen und Thonerde. Unter dieser Schicht liegt Geröll. Der Natriumnitratgehalt schwankt an einzelnen Stellen von 20—80 Proc. Die Gewinnung geschieht dadurch, dass der Arbeiter ein Loch durch die harte Decke schlägt und dieselbe mit selbstgemachtem Schwarzpulver sprengt. Das Rohmaterial wird zerkleinert und kommt dann in grosse Kochgefässe aus Stahlblech mit falschem Boden, die ungefähr 10 m lang, 2,7 m tief und 1,8 m breit sind, innen eine 5 Mal umlaufende Dampfleitung besitzen und ca. 60 t Rohmaterial aufnehmen. Die Krystallisiergefässe sind ebenfalls aus Eisenplatten hergestellt. Die Krystallisation dauert 5—6 Tage, dann kommt das Product mit 95 Proc. Natriumnitrat 5 und mehr Tage auf den Trockenboden und geht von da direct zum Versand. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 241.) u

**Ueber Neuerungen in der Salpetersäure-Fabrikation.**

Von Robert Hasenclever.

Die mit der bisherigen Darstellung der Salpetersäure durch Erhitzen von Salpeter mit Schwefelsäure auf  $300^{\circ}$  verbundenen Uebelstände (schnelle Abnutzung der Apparatur, unnützer Kohlenverbrauch bei beschränkter Leistung, unreine Producte) werden vermieden durch ein von Uebel angegebenes, in der Chemischen Fabrik Rhenania zur Ausführung gebrachtes Verfahren nebst Apparat. Es wird bei bedeutend verminderten Anlage- und Fabrikationskosten eine continuirliche Darstellung von Salpetersäure, getrennt in hochprocentige und schwache Säure, ermöglicht. Das Verfahren, welches die Darstellung hochprocentiger Salpetersäure auch ohne Verwendung concentrirter ( $66^{\circ}$ ) Schwefelsäure, etwa mit nitrosen Abfallsäuren gestattet, beruht im Princip auf der Beobachtung, dass beim Erhitzen von Bisulfat mit wässriger Schwefelsäure bis  $300^{\circ}$  C. nur Wasser entweicht unter Bildung von Polysulfat, welches als Ersatz für concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters dienen kann. Ferner liegt der Anordnung des Apparates die Beobachtung zu Grunde, dass beim Einlassen von noch salpetersäure- und wasserhaltigem, also nur durch gelindes Erhitzen von starker Salpetersäure befreitem Bisulfat in hoch erhitztes ( $300^{\circ}$ ) Bisulfat eines zweiten Kessels die Austreibung der letzten Reste von Salpetersäure und Wasser in kürzester Zeit und unter Vermeidung des Aufschäumens erfolgt. Durch Combination zweier neben einander liegender Salpeterzersetzungskessel derart, dass dieselben mit einer gemeinschaftlichen Condensation verbunden, abwechselnd beschickt, erhitzt und dann in den unteren Kessel abgelassen werden, wird die continuirliche Destillation der Salpetersäure erzielt. Verf. erläutert zunächst an Zeichnungen die Anordnung des Apparates und bespricht die Arbeitsweise eingehend. Das Uebel'sche Verfahren reducirt die Betriebskosten ganz bedeutend. (Chem. Industrie 1901. 24, 189.)  $\beta$

**Ueber einige Naphthaproducte.**

Von N. Buratschenko.

Verf. bespricht die Naphthasäure und ihre Kalksalze, hauptsächlich als Seifen und Füllkörper für dieselbe. (Farmazeft 1901. 9, 136.) a

**Verarbeitung des Rübensaftes.**

Von Stutzer.

Verf. ist der Ansicht, dass es richtiger ist, auf der Diffusion so kalt wie nur möglich (unter  $75^{\circ}$  C.) zu arbeiten, weil man hierbei dichtere und reinere Säfte und trockenere, haltbarere Schnitte erhält; bei der Trockensecheidung, die durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Rühren mit dem Kalk eine intensive Wirkung erzielt, wird der Saft  $80^{\circ}$  heiss, und weiter oder länger soll man ihn auch nicht erwärmen, da sonst unreinere und aschenreichere Fällmassen entstehen. Im Vacuum kocht man, wenn der Sud etwa halb fertig ist, mit abwechselndem Zuzug von Grünsyrup (bis 40 Proc. des ganzen Sudes) zu Ende, kocht event. 1—2 Std. in der Kochmaische nach, rührt 6—8 Std. und schleudert dann, wobei man Zucker von 94,7—95,1 Pol. und 1,24—1,42 Asche erhält. Auch bei Rüben von sehr hoher Reinheit muss man aber mindestens ein Mal wöchentlich einen Abschnitt machen und den Syrup für sich wegkochen.

Nach Krüger wird bei dieser Arbeitsweise zwar Menge und Qualität des Ablaufes geringer, ebenso aber auch die des Zuckers, besonders wenn man, wie manche Fabriken das thun, 50 ja 55 Proc. Syrup mit auf erstes Product verkocht; das stete Zurückführen häuft Salze und Melassenbildner an und bewirkt eine zunehmende Verschlechterung des Syrups und der Krystallbildung, sowie des Aschengehaltes. Storr hält diese Arbeit bei schlechten Rüben überhaupt für undurchführbar, bei guten aber auch nicht für rentabel, weil man in Folge der schlechteren Qualität des Erstproductes am Preise mindestens das verliert, was man scheinbar durch den Mehrertrag an Erstproduct zu gewinnen glaubt. Dagegen theilt er die Bedenken Brückner's, dass solcher Zucker überhaupt kein „Erstproduct“ mehr sei, durchaus nicht, glaubt ihn vielmehr mit Recht als „das Erstproduct unserer Fabrik“ bezeichnen zu dürfen; nach Foerster muss sogar stets das als Erstproduct angesehen werden, „was jede Fabrik als Erstproduct ausgiebt“, da sie es eben „auf den ersten Wurf gewinnt“, worauf allein Alles ankommt. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 217.)

Wie man sieht, beginnen sich die Ansichten über den Werth der sog. „Rückführung der Syrups“ allmählich zu klären, und die schon vor Jahren geäußerten und damals als ketzerisch verschrienen Anschauungen v. Lippmann's werden bald als selbstverständliche gelten. Das Nämliche dürfte mit der Zeit auch noch betreffs des Begriffes „Erstproduct“ stattfinden, denn die Definition, dass für jede Fabrik das als Erstproduct oder als „ihr Erstproduct“ gelten muss, „was sie dafür ausgiebt“, ist doch kaum ernst zu nehmen; auch bedarf es keines Beweises dafür, dass der aus dem „zurückgenommenen Syrup“ mitgewonnene Zucker nicht auf den ersten Wurf gewonnen ist!  $\lambda$

**Die vergleichende Zuckerfabriks-Controle nach Sachs.**

Von Claassen.

Verf. weist auf die grossen Verdienste hin, die sich Sachs in dieser Richtung durch seine achtjährigen fortgesetzten Arbeiten erworben hat, und empfiehlt, diesen auch ausserhalb Belgiens nachzueifern und sie in einigen Punkten noch zu vervollkommen. Solche sind hauptsächlich: Zugrundelegung des Rübensgewichtes; genauere Verlustberechnung für die Diffusion; Bestimmung der wahren Trocken-substanzen; Angabe der Mengen abgepresster Schnitte und Schlamm. (Centralbl. Zuckerind. 1901. 9, 486.)  $\lambda$

**Rohrzucker-Fabrikation nach System Miller.**

Dieses System, nach dem bereits eine Fabrik in Ostindien arbeitet, soll darin bestehen, dass der Dicksaft in einem besonderen Apparate (über den nichts Näheres angegeben ist) unmittelbar in „Rohzucker“ verwandelt wird, d. h. in eine braune Masse, die nebst dem Zucker auch sämtliche Melasse enthält, so dass „keine Melasse gewonnen wird“. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 116.)

Vermuthlich ist der Apparat den vor einigen Jahrzehnten üblichen sogen. Concretoren nachgebildet; die absichtliche Fabrikation eines die Melasse mitenthaltenden, minderwerthigen Productes kann übrigens nicht als ein zeitgemässer Fortschritt angesehen werden.  $\lambda$

**Einführen des Scheideschlammes in den Schlammteich.**

Von Hollrung.

Hollrung spricht sich entschieden gegen dieses Verfahren der Vermischung von Schlamm und Rübenerde aus, das keinen der erhofften Vortheile bieten kann, aber viele Nachtheile mit sich bringt, vor Allem die Abfuhr einer viel grösseren Menge nassen, das Wasser schwer abgebenden Materiales, das den Boden nicht genügend mechanisch auseinanderreibt, lüftet und auflockert. (D. Zuckerind. 1901. 25, 362.)

Nach Hollrung sitzen ca. 90 Proc. etwa vorhandener Nematoden im Sandboden, und wenn die Abscheidung der sandigen und fetten Bodentheile im Schlammteiche behindert wird, so können auch in dieser Hinsicht grosse Nachtheile und Schäden entstehen.  $\lambda$

**Ueber fehlerhaften Rum.**

Von Harrison.

Neue eingehende Versuche zeigten, dass die Angaben von Veley betreffs eines Bacteriums, das die schlechte Qualität verursacht, in jeder Hinsicht ganz irrtümlich sind, und dass die fehlerhafte Beschaffenheit auf die benutzten Gefässe und deren Material zurückzuführen ist. (Int. Sug. Journ. 1901. 3, 131.)  $\lambda$

Formel für die Beurtheilung der Arbeitsweisen in Rohrzuckerfabriken. Von Rümpler. (D. Zuckerind. 1901. 25, 363.)