Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 1. Juni 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 44.) No. 19. 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).

3. Organische Chemie.

Untersuchungen über Chlor- und Brommethylalkohol.

Von F. M. Litterscheid.

Im Verlaufe einiger Untersuchungen über das Formocholin $N(CH_3)_3 \begin{cases} CH_2.OH \\ OH \end{cases}$ war gefunden worden, dass sich die von A. W. Hofmann zu dessen Darstellung angegebene Vorschrift, nämlich das aus Trimethylamin und Methylenjodid gebildete Additionsproduct längere Zeit mit Silberoxyd zu kochen, nicht so glatt realisiren lässt, wie zu erwarten war. Verf. unternahm einige Versuche in der Absicht festzustellen, ob nicht durch einfache Anlagerung von 1 Mol. Chlormethylalkohol an 1 Mol. Trimethylamin und darauf folgende Behandlung des Additionsproductes mit Silberoxyd diese Base in bequemer Weise darstellbar sei. Zu den diesbezüglichen Versuchen benutzte Verf. eine Originalflasche Chlormethylalkohol der Firma Mercklin und Lösekann in Hannover[1]). Die Untersuchungen des Verf. zeigen, dass die von ihm aus Lösekann'schem „Chlormethylalkohol" isolirte Fraction 60—62° im Wesentlichen aus Chlormethyläther neben wenig Dichlormethyläther besteht, und dass sie Chlormethylalkohol in greifbarer Menge nicht enthält. Weitere Versuche über die Einwirkung von Salzsäuregas auf gasförmigen Formaldehyd und besonders von Bromwasserstoffgas auf wässerige Formaldehydlösung etc. beweisen, dass der Lösekann'sche Chlormethylalkohol im Wesentlichen aus Chlormethyläther neben wenig Dichlormethyläther und Dichlortetraoxymethylen, ferner aus reichlichen Mengen von Chlorwasserstoffgas, wahrscheinlich neben einem leicht flüchtigen, nicht chlorhaltigen Körper (Methylal?) besteht. — Ferner hat Verf. bewiesen, dass, ebenso wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässerigen und gasförmigen Formaldehyd im Wesentlichen der zweifach symmetrische Methyläther (neben kleinen Mengen Dichlortetraoxymethylen) gebildet wird, bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf wässerigen Formaldehyd und nach Henry auf Trioxymethylen in der Hauptsache Bibrommethyläther entsteht. (Lieb. Ann. Chem. *1901.* **316**, 157.) δ

Ueberführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niederer Temperatur.

Von A. Wohl und C. Oesterlin.

Die vorliegende Untersuchung, die von der Weinsäure ausgeht, bildet das erste Beispiel für eine sogen. Verschiebung der Hydroxylgruppe von einem Kohlenstoffatom zum anderen bei gewöhnlicher, bezw. noch niederer Temperatur. *d*-Weinsäure liefert nach Untersuchungen von Perkin u. A. bei Einwirkung von Acetylchlorid Diacetylweinsäureanhydrid von der Formel $\begin{matrix} CO \\ CH.O(C_2H_3O) \\ CH.O(C_2H_3O) \\ CO \end{matrix}\Big\}O$. Trägt man Diacetylweinsäureanhydrid in wasserfreies, auf —5° abgekühltes Pyridin ein, so wird auf 1 Mol. Diacetylweinsäureanhydrid 1 Mol. Pyridin aufgenommen und 1 Mol. Essigsäureanhydrid abgespalten. Es entsteht so das Pyridinsalz des Oxymaleïnsäureanhydrids, $\begin{matrix} CO \\ CH \\ C(OH), NC_5H_5 \\ CO \end{matrix}\Big\}O$. Wird diese Pyridinverbindung, die nicht mehr optisch activ ist, in überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingetragen und ausgeäthert, so hinterbleibt annähernd in berechneter Menge eine krystallinische Säure, die Oxalessigsäure. Letztere ist so von der billigen Weinsäure aus in beliebigen Mengen bequem zugänglich. Giebt man die Pyridinverbindung zu überschüssigem eiskalten Anilin, so löst sie sich unter Gasentwickelung auf, und es entsteht das Anilid der Brenztraubensäure, $CH_3.CO.CO.NH.C_6H_5$. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1139.) β

Methylenmalonamid und Methylenbiuret.

Von Hugo Schiff.

In einer früheren Abhandlung ist gezeigt worden, dass die Asparagine und ihre Methylderivate sich bezüglich der sogenannten Biuretreaction ganz so verhalten, wie es die Theorie voraussieht. Wird aber Methylen eingeführt, so verlieren diese Verbindungen in allen Fällen die Befähigung zur Biuretreaction. Dass in diesen Fällen das Methylen in die NH_2-Gruppen eintritt, wird gerade dadurch bewiesen, dass in Folge der Constitution Amin- und Säurefunction von einander getrennt werden, so dass die Verbindungen sich wie einbasische Säuren verhalten. Will man die bei den Methylenasparaginen gemachten Erfahrungen auf die durch geringe Mengen von Formaldehyd entstehende, löslichere, noch die Biuretreaction zeigende Modification des gelösten Albumins anwenden, so gelangt man zu folgender Alternative: Entweder Methylen tritt in die NH_2-Gruppen ein, und dann sind diese Gruppen nicht dieselben, welche das Albumin zur Biuretreaction befähigen, ein Schluss, zu welchem Verf. gelegentlich der Desamidirung des Albumins schon früher gelangt ist. Oder der Formaldehyd wirkt auf die bei der Biuretreaction nicht betheiligten NH_2-Gruppen, zugleich aber auch in anderer Weise substituirend ein, wenn er nicht nur in letzterer Form allein reagirt. Beispiele dieser letzteren Art der Einwirkung finden sich gerade bei zwei für die Biuretreaction typischen Verbindungen: dem Malonamid und dem Biuret, während Oxamid, Methylmalonamid und Succinamid aus der Lösung in warmem Formaldehyd unverändert auskrystallisiren. — In einem Anhang: „Zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen" theilt Verf. mit, dass keine Methode richtige Werthe giebt, wenn nicht vorher die organische Substanz so vollständig zerstört worden ist, dass die Lösung frei von Stickstoffverbindungen ist. Dies wurde durch Eindampfen mit Königswasser, event. durch Zugabe von einigen Körnchen Kaliumchlorat erzielt. Nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz hat man die Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid mittels Schwefelwasserstoffs oder Ammoniumsulfocarbonates und diejenige als Kalomel durch Erwärmen mit phosphoriger Säure, wie letztere von Vanino und Seubert empfohlen worden ist, anzuwenden. (Lieb. Ann. Chem. *1901.* **316**, 242.) δ

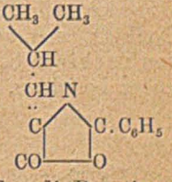
Ueber eine neue Synthese des *r*-Leucins.

Von Emil Erlenmeyer jun. und Jul. Kunlin.

Die Verf. haben gezeigt, dass die Phenylbrenztraubensäure bei der Einwirkung von Ammoniak in das Phenacetylphenylalanin übergeführt wird, entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_5.CH_2.CO.COOH + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Den Vorgang dieser Reaction haben die Verf. durch 3 Phasen dargestellt. Die letzte Reactionsphase entspricht vollständig der Umlagerung von Säuren mit der Gruppe $\begin{matrix} COH.CH.CHOH \\ COOH \end{matrix}$ in die Säuren mit der folgenden Gruppe $\begin{matrix} CH.CH.CO \\ COOH \end{matrix}$. Es erschien nun den Verf. von Wichtigkeit, diese Reaction weiter zu benutzen zur Synthese einer α-Amidosäure der Fettreihe, und sie wählten als Beispiel das Leucin, dessen Entstehung aus der α-Benzoylamido-,ϑ-isopropylacrylsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C.COOH$ $NH.CO.C_6H_5$ zu erwarten stand. Zur Darstellung brachten die Verf. Isobutylaldehyd mit Hippursäure in Condensation und erhielten dabei genau wie beim Benzaldehyd ein indifferentes Product, dem die Constitution



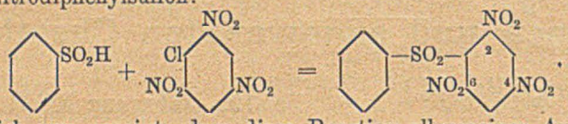
zuzuschreiben ist. Während aber die Benzoylamidozimmtsäure bei 100° im geschlossenen Rohre durch Ammoniak in der früher besprochenen Weise verändert wird, bleibt die aus dem Condensationsproducte mit Natriumhydroxyd erhaltene Acrylsäure bei dieser Temperatur grösstentheils unverändert, und es musste deshalb eine höhere Temperatur angewandt werden; dabei zeigte es sich, dass die Reaction nicht wie bei der Benzoylamidozimmtsäure bei dem Körper der Formel $\begin{matrix} R \\ CH_2 \\ CH.NH.CO.CH_2R \\ COOH \end{matrix}$ stehen bleibt, vielmehr gleich weiter geht, indem Spaltung in Amidosäure und Carbonsäure eintritt. Das so erhaltene Leucin ist identisch mit dem racemischen Leucin. Die Isovaleriansäure, die auf diesem Wege synthetisch aus dem Isobutylaldehyd entsteht, wurde bei der geringen Menge des vorhandenen Materials durch die Analyse des Calciumsalzes nachgewiesen. (Lieb. Ann. Chem. *1901.* **316**, 145.) δ

[1]) Chem.-Ztg. *1890.* **14**, 1408; D. R. P. 57621.

Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone.

Von F. Ullmann und G. Pasdermadjian.

Wie die Verf. gefunden haben, reagirt Pikrylchlorid mit Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung äusserst glatt unter Bildung von 2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon:



Es hat sich nun gezeigt, dass diese Reaction allgemeiner Anwendung fähig ist, indem an Stelle des Pikrylchlorids andere aromatische Halogennitroverbindungen, welche ein bewegliches Halogen enthalten, an Stelle der Benzolsulfinsäure andere Sulfinsäuren treten können. In allen Fällen bilden sich ausschliesslich die entsprechenden Sulfone in guter Ausbeute. Je nach der Beweglichkeit des Halogenatoms in den zur Verwendung gelangenden Halogennitroverbindungen geht die Reaction im offenen Gefässe (Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol etc.) oder unter Druck bei Gegenwart von Natriumacetat (*o*- und *p*-Chlornitrobenzol, Chlornitrobenzoësäure etc.) vor sich. Es werden Darstellung und Eigenschaften verschiedener derartiger Sulfone beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1150.) *β*

Ueber ein Vorkommen von Chinasäure.

Von Edmund O. von Lippmann.

Bei Gelegenheit von Versuchen, Blätter und Köpfe von Zuckerrüben bei mässiger Wärme zu trocknen, wurde zuweilen in dem ziemlich langen Canale des Calcinirofens, durch den die Dünste in den Kamin abzogen, ein unangenehmer, stechender Geruch wahrgenommen, der an Chinon erinnerte. Aus der grauen Masse, welche sich an den kälteren Stellen des Canals abgesetzt hatte, konnte in schönen, weissen, Salmiak ähnlichen Krystallen vom Schmp. 200° eine Substanz $C_7H_{10}O_5$ isolirt werden, deren Eigenschaften mit denen des von Hesse durch Erhitzen der Chinasäure auf 220—250° dargestellten Chinids übereinstimmen. Beim Kochen mit Kalkhydrat liefert diese das von Eykman beschriebene Calciumsalz der optisch inactiven Chinasäure $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$. Die *i*-Chinasäure kann übrigens in ihre optisch activen Componenten gespalten werden, und zwar mittels Chinins oder Brucins, sowie durch die Vegetation gewisser Mikroorganismen, die zuweilen beim Stehen der Lösungen binnen Kurzem zu lebhafter Entwickelung gelangen. H. Siber, der diese Versuche ausführte, erhielt hierbei eine der bekannten *l*-Chinasäure in jeder Hinsicht analoge *d*-Chinasäure, die farblose, luftbeständige Prismen vom Schmp. 164° bildete, sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether löste, für c = 10 die Drehung $\alpha_D^{20} = +44°$ in wässeriger Lösung zeigte, bei der Oxydation viel Chinon ergab und ein charakteristisches, in kaltem Wasser schwer lösliches grünes Kupfersalz lieferte. — Weiter macht Verf. auf folgende Beobachtung aufmerksam: Unter den verschiedensten Bedingungen (fractionirte Fällungen, Vergährungen, Extractionen, Dialysen etc.) ausgeführte Versuche, in Entzuckerungslaugen Inosit nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Dagegen gelang es, einen Körper vom Schmp. 224° in schönen farblosen Prismen zu isoliren, der nach der einen möglichen Analyse die Formel $C_6H_{12}O_4$ hatte. Auf Grund der Eigenschaften der Substanz vermuthet Verf., dass ihr die Constitution $C_6H_6(OH)_4(H)_2$ zukommt, d. h. dass dieser Körper das bisher fehlende Mittelglied zwischen Phloroglucit und Quercit darstelle. Verf. schlägt für ihn bis auf Weiteres den Namen „Betit" vor. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1159.) *β*

Ueber Robinin.

Von Ernst Schmidt.

In einer vorläufigen Mittheilung bemerkt Verf., dass dem Robinin — hergestellt aus Akazienblüthen — nicht die ihm von A. G. Perkin[2]) zugeschriebene Formel $C_{33}H_{38}O_{20} + 8H_2O$ zukommt. Ebenso wenig stimmt die von Perkin angegebene Spaltungsgleichung, wonach 3 Molekeln eines Zuckers der Formel $C_6H_{12}O_6$ gebildet werden sollen. Spaltungsproducte des Robinins sind Rhamnose $C_5H_{12}O_5 + H_2O$ und ein gelber Farbstoff. Dieser ist jedoch kein Quercetin, wie Zwenger und Dronke seiner Zeit angegeben haben. Er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ und zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem von Tschirch beschriebenen Rhamnolutin. Verf. wird demnächst hierüber näher berichten. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 357.) *s*

Ueber Rutin.

Von Ernst Schmidt.

Da über das Rutin widersprechende Angaben in der Literatur sich finden, hat es Waljaschko auf Veranlassung des Verf. aus dem getrockneten Kraute von Ruta graveolens dargestellt. Das Rutin hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{16}$, als Spaltungsproducte resultiren Quercetin, Rhamnose und Glykose. Das Quercetin $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ erwies sich als identisch mit dem Quercetin aus Quercitrin. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 357.) *s*

Ueber die Constitution des Camphors. Eine stereochemische Studie. Von Ossian Aschan. Unter den in Betracht kommenden Formeln für Camphor erklärt Verf. die Camphorformel von Bredt für die einzig mögliche. (Lieb. Ann. Chem. *1901.* **316**, 196.)

Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. I. Von F. Kehrmann und W. Hiby. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1085.)

Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. II. Von F. Kehrmann und H. Müller. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1095.)

Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. III. Von F. Kehrmann und S. Krazler. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1102.)

Zur Kenntniss des Isatins und seiner Derivate. IV. Mittheilung: Ueber Cumarophenazine. Von L. Marchlewski und J. Sosnowski. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1108.)

Zur Kenntniss des Isatins. Von L. Marchlewski und L. G. Radcliffe. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1113.)

Stereoisomerie bei Hydrazonen der Dithiokohlensäureester. Von M. Busch. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1119.)

Ueber die Bildung aromatischer quaternärer Ammoniumverbindungen. Von Joh. Pinnow. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1129.)

Ueber die Darstellung des Morpholins. Von W. Marckwald und M. Chain. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen durch das D.R.P. 120047[3]) bereits bekannt geworden. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1157.)

4. Analytische Chemie.

Quantitative Bestimmung des Ozons.

Von A. Ladenburg und R. Quasig.

Die Verf. besprechen in vorliegender Arbeit die Methode der Titration des Ozons mittels Jodkaliums, d. h. die titrimetrische Bestimmung des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Hülfe von Natriumthiosulfat. Auf Grund eingehender Untersuchungen fanden die Verf., dass nur die Anwendung neutraler Jodkaliumlösungen zu richtigen, sehr genauen Resultaten führt, während die früher meist benutze Methode, bei welcher das Ozon in saure Jodkaliumlösung geleitet wurde, etwa 50 Proc. zu hohe Werthe liefert. Man leitet also das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung ein und setzt dann vor der Titration die berechnete Menge Schwefelsäure hinzu. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1184.) *β*

Ueber Rauchgas-Analysen.

Von Plahn.

Verf. erörtert die Nützlichkeit und Nothwendigkeit solcher Analysen, bespricht die Fehlerquellen (Art und Stelle der Probenahme, Zahl der Versuche, Art der Sperrflüssigkeit, vergleichende Proben) und zeigt, wie zu verfahren ist, um wirklich zutreffende und werthvolle Resultate zu erhalten. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 735.) *λ*

Rhodankalium als Indicator bei der Reduction von Eisenoxyd zu Eisenoxydulverbindungen.

Von A. Ebeling.

Um bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen zu controliren, ob die Reduction eine vollständige ist, empfiehlt Verf., von Anfang an 1 oder 2 Tropfen Rhodankaliumlösung (1:10) der Eisenlösung zuzusetzen, wodurch diese sich tief roth färbt, und dann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink die Reaction eintreten zu lassen. Je nach dem Fortschritte der Reduction färbt sich die Flüssigkeit heller, bis sie nach vollständiger Reduction der Eisenoxydsalze farblos wird. Man kann nun nach Abkühlung der Flüssigkeit mit voller Sicherheit mit Kaliumpermanganatlösung titriren. (Ztschr. öffentl. Chem. *1901.* **7**, 144.) *β*

Zur Fettbestimmung in Futtermitteln.

Von M. Jahn.

Verf. verwendet aus Weissblech gelöthete Hülsen von 70 mm Höhe und 19 mm Durchmesser, deren Boden durch ein ebenfalls angelöthetes Messingdrahtnetz, 35 Maschen auf den cm, gebildet wurde. Zur Extraction dienten Soxhlet-Apparate von 8,5 cm Ueberlaufhöhe und 2,3 cm Durchmesser, als Extractionskölbchen solche von der Form der Erlenmeyer'schen mit 7 cm unterem, 3,5 cm oberem Durchmesser und 10 cm Höhe. Um ein Durchgehen feinster Substanztheile zu verhüten, wird die Siebplatte mit einem Filtrirpapierplättchen bedeckt, auf dieses eine dünne Lage Watte gebracht und als Abschluss wieder eine Drahtnetzscheibe aufgedrückt. Das Volumen der Hülsen reicht bei den meisten Futtermitteln bequem für 10 g Substanz aus, nur bei sehr voluminösen, wie Hirsekleie, Biertreber, wendet man 5 g Substanz an. Als oberer Abschluss der Hülse wird etwas Watte und praktisch wieder ein Drahtnetzplättchen aufgelegt. Der condensirte Aether tropft aus dem Kühlrohr direct in die Hülse und muss, da er seitlich nicht entweichen kann, seinen Weg immer wieder durch den Hülseninhalt nehmen. In diesen Blechhülsen wurde bei 10 g Substanz durch 3-stündige, bei 5 g Substanz durch 2-stündige Extraction der Fettgehalt richtig ermittelt in Baumwollsaatmehl, Sonnenblumenkuchen, Hirsefuttermittel, Maisschlempe. Bei dieser, mehr noch bei Biertreber, giebt eine wesentlich verlängerte Extractionszeit eine bis etwa 0,3 Proc. höhere Ausbeute. Doch ist fraglich, ob die weiterhin in Lösung gehende Substanz wirklich Fett ist. (Ztschr. öffentl. Chem. *1901.* **7**, 137.) *β*

[2]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 399.

[3]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 383.

Einfache gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Zuckers.

Von E. Riegler.

Das durch Reduction der Fehling'schen Lösung gebildete Kupferoxydul wird in einem Spitzglas zum Absetzen gebracht, durch Decantation von der Kupferlösung befreit, dann mit etwa 10 ccm Wasser in eine Eprouvette gespült. Diese wird durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine mit Glashahn versehene Trichterröhre führt, während durch die andere ein Glasrohr hindurchgeht, welches vermittelst eines Gummischlauches mit einem Gasmessrohre in Verbindung gebracht ist. Es wird dann etwas Hydrazinsulfat und alkalische Seignettesalzlösung hinzugegeben, durch Einstellen der Eprouvette in einen Cylinder mit Wasser die Temperatur ausgeglichen und, nachdem das Gasmessrohr mit Hülfe einer Niveaukugel auf den Nullpunkt eingestellt wurde, der Hahn des Trichterrohres verschlossen. Dann wird die Eprouvette zum Sieden erhitzt, wodurch nach der Gleichung: $N_2H_4H_2SO_4 + 2Cu_2O + 2NaOH = Na_2SO_4 + 4H_2O + N_2 + 4Cu$ aus dem Hydrazinsulfat Stickstoff entwickelt wird. Das Gewicht des Stickstoffs, welcher in dem Gasmessrohr aufgefangen wird, ergiebt durch Multiplication mit 9,07 die entsprechende Kupfermenge, aus welcher die Menge des Traubenzuckers nach der bekannten Tabelle Allihn's sich berechnet. Zur Erleichterung der Berechnung hat Verf. eine Tabelle ausgearbeitet, welche direct die Mengen Traubenzucker, welche 1 bis 28 mg Stickstoff entsprechen, angiebt. (D.med.Wochenschr. *1901.* **27**, 317.) *sp*

Alkalitäts-Bestimmung der Rohzucker.

Gelegentlich einer Besprechung im Rheinischen Zweigverein wird anerkannt, dass diese Bestimmung berechtigt und für die Rohzuckerfabriken selbst nützlich ist, da alkalische Producte besser, heller und haltbarer sind; die Vorschriften sind aber noch mangelhaft und bedürfen der Verbesserung und Vereinheitlichung, um Differenzen der Chemiker (besonders der Handels-Chemiker) zu vermeiden. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 739.) *λ*

Chemische Controle der Zuckerfabriken.

Von Pellet.

Verf. bespricht den gleichnamigen Aufsatz von Sachs und knüpft hieran einige Bemerkungen über die Ausführung der Invertzucker-Bestimmung, die Neutralisirung zu trocknender, schwach saurer Massen mit Ammoniak (statt mit Soda), die Vermeidung von Bleiessigzusatz beim Polarisiren invertzuckerhaltiger Lösungen und die Alkalitätsbestimmung (die, mittels Phenolphthaleïns ausgeführt, in Gegenwart von Sulfiten unbrauchbare Ergebnisse liefert). — Ferner geht Verf. auf die Frage der unbestimmbaren Verluste bei der Diffusion ein und wiederholt, dass es solche nicht giebt, und dass da, wo man sie zu finden glaubt, ein Mangel in der Art der Controle liegen müsse. Er erwähnt schliesslich, dass die sog. gegenseitige Controle der Fabriken, die Sachs empfiehlt, ihren Ursprung in Frankreich habe und aus dem Jahre 1874 stamme. (Sucr. indigène *1901.* **57**, 579.)

Der Vater des Gedankens der „gegenseitigen Controle" ist unbedingt Dr. W. Bartz, der ihn schon 1871 lebhaft befürwortete, jedoch auf Bedenken der Fabrikanten stiess und den betreffenden Beschluss erst zwei Jahre später durchzusetzen vermochte; als Scheibler die einschlägigen Analysen für 1874/75 publicirte, verbot ihm jedoch der damalige Ausschuss des Rübenzucker-Vereins weitere Veröffentlichungen, weil er fürchtete, den Steuerbehörden allzu schützbares Material zu liefern. *λ*

Flüssigkeits-Messapparat mit neuer Pipette und automatischer Füllung und Einstellung. Von Meyer. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 690.)

Nachweis und Bestimmung der Mannose in Rohrzuckerfabriks-Producten. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 758.)

Bemerkungen zu Lindet's Methode der Analyse von Stärkezucker. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 769.)

Rasche Reinheitsbestimmung in Zuckerproducten. Von Arnauld. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 780.)

Beiträge zum Nachweise von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten. Von Proelss. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 365.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Bemerkungen zur Halphen'schen Reaction auf Baumwollsamenöl und Verhalten amerikanischer Schmalzsorten zu derselben.

Von P. Soltsien.

Im Anschlusse an seine früheren Mittheilungen[4]) über dieses Thema hat Verf. aus unter amtlicher Controle entnommenen Fetttheilen, welche von in Amerika unter Aufsicht intensiv mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen stammten, Fett im Wasserbade ausgelassen und klar filtrirt. Dasselbe hatte bräunlich-gelbe Farbe, war von weicher Consistenz und zeigte bei der Halphen'schen Reaction eine so starke Rothfärbung, dass man auf einen Gehalt von mehr als 25 Proc. Cottonöl hätte schliessen müssen. Parallel mit der Halphen'schen Reaction ging die Salpetersäure-Reaction, welche gleichfalls auf einen starken Gehalt an Cottonöl schliessen lassen musste. Wesentlich geringer, jedoch noch positiv trat die Bechi'sche Reaction ein, aber merkwürdigerweise — trotzdem das Fett stark gefärbt war — fiel die Welmans'sche Reaction ganz negativ aus. Die Jodzahl erwies sich als ziemlich hoch (68), die Refraction (52,2 bei 40°) gestattete keine Rückschlüsse. Anscheinend den einzigen und zuverlässigen Beweis für Abwesenheit zugesetzten Cottonöles lieferte die Abwesenheit von Phytosterin in dem fraglichen Fette. Nach dem Verf. würde zur Ermittelung von Cottonöl in Schweineschmalz bei Ausbleiben der Halphen'schen Reaction (unter 0,25 Proc. Cottonöl) eine weitere Prüfung nicht erforderlich sein. Bei Eintreten derselben wäre jedoch eine Prüfung auf Vorhandensein von Phytosterin unerlässlich. — Zum Schlusse spricht Verf. die Vermuthung aus, dass es derselbe Stoff sein dürfte, welcher beide Reactionen, die Halphen'sche und die Salpetersäure-Reaction, bedingt. (Ztschr. öffentl. Chem. *1901.* **7**, 140.) *β*

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 52.

Kalf room.

Von A. Bömer.

Um nahezu fettfreie Magermilch zur Ernährung der Kälber geeigneter zu machen, kommt von Holland aus ein wie Capillärsyrup aussehendes gelbliches Product unter dem Namen Kalf room in den Handel, welches 15,29 Proc. Wasser, 4,56 Proc. Stickstoffsubstanz, 45,47 Proc. Fett, 31,94 Proc. Rohrzucker, 0,24 Proc. Asche und 2,50 Proc. andere Stoffe enthält. Beim Anrühren mit Wasser liefert Kalf room eine der Milch sehr ähnliche Emulsion, welche sich erst nach mehreren Stunden in eine obere hellgelbe Rahmschicht und eine untere dünnere, jedoch immer noch milchähnliche Schicht trennt. Nach des Verf. Mittheilung scheint der Kalf room durch Erhitzen einer concentrirten Rohrzuckerlösung mit frisch gefälltem Caseïn und Verreiben mit Baumwollsamenöl hergestellt zu werden. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass der Kalf room eines Tages zur Herstellung von Vollmilch aus Magermilch Verwendung finden könnte, denn eine Mischung von 8 Th. Kalf room, 8 Th. Wasser und 100 Th. Magermilch zeigt eine der Vollmilch sehr nahe kommende Zusammensetzung. Ein ähnliches Product wie Kalf room ist die bereits im Jahresberichte des Hamburger Hygienischen Institutes beschriebene „Mielline", welche zur Herstellung von Backwerk Verwendung finden soll, und die sich von dem Kalf room durch ihren Seifengehalt (4,3 Proc.), einen höheren Aschengehalt und einen niedrigeren Stickstoffgehalt unterscheidet. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1901.* **4**, 366.) *st*

Freie Schwefelsäure in Rum.

Von G. W. Meyer.

In einem als „Fine old Jamaica Rum" bezeichneten Rum, von dem 1 l M 6 kosten sollte, wies Verf. in 100 ccm 0,0708 g freie Schwefelsäure nach. Vielleicht wurde zum Färben des Rums ein schwefelsäurehaltiges Karamel benutzt, oder es kann auch das bekannte „Altmachen" des Branntweins den Verkäufer veranlasst haben, ein Gleiches mit Rum zu versuchen. (Ztschr. öffentl. Chem. *1901.* **7**, 144.) *β*

Bestimmung von Sandelholz im Safran.

Von A. Beythien.

In einem mit Sandelholz verfälschten Safran lässt sich der Gehalt an Sandelholz annähernd durch eine Rohfaserbestimmung ermitteln. Während bei Safran 4,54 bis 5,47 Proc. Rohfaser gefunden wurden, zeigte Sandelholz einen Rohfasergehalt von 62,12 bis 62,93 Proc. Saflor enthält 11,87 bis 12,53 Proc. Rohfaser. Das dem Verf. vorliegende Safranpulver enthielt 26,6 Proc. Sandelholz. (Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussm. *1901.* **4**, 368.) *st*

Die Untersuchung von Fleisch und Fleischwaaren in Fällen von Fleischvergiftungen. Von G. Wesenberg. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 409.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber das Nährstoffbedürfniss einiger Culturpflanzen etc.

Von G. Godlewski.

Aus den Versuchen, welche auf dem Versuchsfelde des agriculturchemischen Institutes der Universität Krakau ausgeführt wurden, geht Folgendes hervor: 1. Obwohl 25-proc. Salzsäure aus dem Boden des Versuchsfeldes nahezu gleiche Mengen Kali und Phosphorsäure löst, reagirt dieser Boden ganz verschieden auf diese beiden Nährstoffe. Er reagirt ausserordentlich stark auf Kalidüngung und fast gar nicht auf Phosphorsäuredüngung. 2. Roggen und Gerste einerseits und Kartoffeln andererseits unterscheiden sich durch ihr Düngerbedürfniss sehr stark von einander. Die Kartoffeln haben ein viel stärkeres Kalibedürfniss als Roggen und Gerste, diese letzten aber haben ein stärkeres Bedürfniss für Stickstoff und Phosphorsäure als die Kartoffeln. 3. Bei Kalimangel im Boden sterben die oberirdischen Pflanzentheile der Kartoffeln bedeutend früher ab als bei hinreichender Ernährung mit Kali, und um so früher, je reichlicher ihnen andere Nährstoffe, wie Stickstoff und Phosphorsäure, zu Gebote stehen. 4. Wenn es dem Boden an einer ausreichenden Menge von assimilirbarem Kali fehlt, so bleibt die Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung bei Kartoffeln nicht nur erfolglos, sondern sie kann sogar die Erträge bedeutend vermindern und auch ihre Qualität verschlechtern. 5. Verwendet man schwefelsaures Kalium zur Kartoffel-

düngung, so wirkt dasselbe auf die Qualität der Kartoffel auch bei Frühjahrsdüngung nicht nur nicht schädigend, sondern entschieden günstig. 6. Ein Ueberschuss an assimilirbarer Phosphorsäure im Boden kann die Erträge der Kartoffeln vermindern. 7. Der Roggen scheint ein grösseres Kalibedürfniss zu haben als die Gerste. 8. Durch Kalimangel wird bei Gerste ganz besonders die Entwickelung und Erstarkung der Halme beeinträchtigt, weshalb dann bei ausgiebiger Stickstoffnahrung die Neigung zum Lagern besonders leicht auftritt. 9. Die chemische Analyse der geernteten Pflanzensubstanz ist im Stande, sehr wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der chemischen Bodenbeschaffenheit zu liefern. 10. In der Zusammensetzung der Kartoffelknollen äussert sich die Kaliarmuth des Bodens durch Verengung der Verhältnisse $K_2O:P_2O_5$ und $K_2O:N$, wobei das letzte Verhältniss sogar kleiner als 1 werden kann. 11. Der Stickstoffmangel im Boden äussert sich bei den Kartoffelknollen durch Erweiterung des Verhältnisses $K_2O:N$ und durch Verengung der Verhältnisse von Stickstoff zu nahezu allen Aschenbestandtheilen, wie P_2O_5, CaO, MgO und sogar SO_3. Ein Verhältniss von $N:P_2O_5$, welches enger als 100:50 ist, weist schon auf Stickstoffmangel im Boden hin. 12. Das Verhältniss $K_2O:N$ in den Kartoffelknollen scheint mehr als die übrigen Verhältnisse nicht nur durch die chemische Bodenbeschaffenheit, sondern auch durch andere Umstände bedingt zu werden. 13. Das Verhältniss $K_2O:MgO$ in den Kartoffelknollen scheint von der chemischen Bodenbeschaffenheit und namentlich von dem Kaligehalte des Bodens nur wenig abzuhängen. 14. Bei der Gerste eignet sich die Zusammensetzung des Strohes viel besser zur Beurtheilung der chemischen Beschaffenheit des Bodens, als die der Körner. 15. Ein hoher Stickstoffgehalt des Gerstenstrohes allein beweist noch nicht, dass der Boden reich an assimilirbarem Stickstoff ist, er zeigt nur an, dass der Stickstoff im Boden nicht im Minimum steht. Dasselbe gilt für einen hohen Stickstoffgehalt der Kartoffelknollen. 16. Die Kaliarmuth des Bodens äussert sich in der Zusammensetzung des Gerstenstrohes: 1. Durch Verminderung seines Kaligehaltes unter 1 Proc. der Trockensubstanz. 2. Durch Steigerung des Gehaltes des Strohes an Stickstoff, Kalk und Magnesia. 3. Durch mehr oder weniger starke Verengung der Verhältnisse $K_2O:N:P_2O_5:MgO$ und ganz besonders von $K_2O:CaO$, welches sogar kleiner als 1 werden kann. 4. Durch Verengung des Verhältnisses $P_2O_5:MgO$ und durch Kleinerwerden des Verhältnisses von $P_2O_5:CaO$. — Als normal können für Gerstenstroh ungefähr die Verhältnisse $K_2O:N:P_2O_5:CaO:MgO = 100:50:30:40:10$ gelten. 17. Der Stickstoffmangel im Boden äussert sich in der Zusammensetzung des Gerstenstrohes nur durch eine Verengung des Verhältnisses $N:P_2O_5$; dagegen verändert sich das Verhältniss des Stickstoffes zu den übrigen Stoffen nicht. 18. Der Phosphorsäuremangel im Boden äussert sich in der Zusammensetzung des Gerstenstrohes u. A. durch die Erweiterung der Verhältnisse $N:P_2O_5$. Ein Verhältniss, welches weiter als 100:20 ist, weist auf Phosphorsäuremangel im Boden hin. 19. Die chemische Analyse der geernteten Pflanzensubstanz wird kaum einmal im Stande sein, uns über die ganze Bodenbeschaffenheit zu unterrichten, sie kann aber dazu benutzt werden, uns über die praktisch hochwichtige Frage, welcher Nährstoff unter den gegebenen Verhältnissen im Minimum steht, eine sichere Auskunft zu geben. 20. Eine sichere Entscheidung nach den Ergebnissen der Ernteanalyse über die im Boden im Minimum sich befindenden Nährstoffe wird erst dann möglich werden, wenn die Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der Ernten und der chemisch-physiologischen Beschaffenheit des Bodens besser erforscht sein wird. (Ztschr. landw. Versuchsw. i. Oesterr. *1901.* 4, 479.) *ω*

Gründüngung zu Zuckerrüben.

Von Briem.

Verf. erörtert den grossen directen und indirecten Nutzen der Gründüngung, die nicht nur chemisch, sondern durch Erhöhung der sogen. Gare und der wasserhaltenden Kraft des Bodens auch mechanich von hoher Wichtigkeit ist und endlich auch pecuniär bedeutende Vortheile bietet. (Blätt. Rübenbau *1901.* 8, 133.) *λ*

Die Zuckerrübe in Egypten.

Von Pellet.

Verf. erörtert die Anfänge des Rübenbaues in Egypten und die unerwartet rasche Ausbreitung dieses neuen Culturzweiges, dem er noch weitere grosse Zukunft in Aussicht stellt. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 19.) *λ*

Ein neuer Rübenschädiger.

Von Stift.

Als solcher wurde neben anderen, oft vorkommenden Rüsselkäfern auch die Species Tanymecus palliatus (Haarmaul-Rüssler) beobachtet; dieser Käfer hat zwar bisher keinen besonderen Schaden verursacht, aber sein Auftreten ist beachtenswerth und muss rechtzeitig ebenso bekämpft werden, wie das aller anderen Rüsselkäfer. (Wiener Marktbericht *1901.* **39**, 289.) *λ*

Ueber Melassen-Futtermischungen.

Von Schulze.

Verf. bespricht die Bedingungen für die Haltbarkeit dieser Mischungen, die von Wichtigkeit bleiben werden, solange nicht die Landwirthe die Melasse in Form von Melasseschnitzeln oder als Rohmelasse (zur häuslichen Darstellung von Melassenhäcksel) direct zurück erhalten. Bei der Bewerthung ist Vorsicht zu üben, namentlich sind die stickstoffhaltigen Substanzen höchstens den Kohlenhydraten gleichwerthig. (Blätt. Rübenbau *1901.* 8, 139.) *λ*

Vegetationsversuche über den Einfluss des Standraumes auf die Gerste. Von Johann S. Vaňha. (Ztschr. landw. Versuchsw. i. Oesterr. *1901.* 4, 537.)

Rübenanbauversuche in Russland und Polen. Von Kudelka. (Blätt. Rübenbau *1901.* 8, 145.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber Resorbinquecksilber.

Von J. F. v. Crippo.

Das Product, welches bekanntlich als Ersatz der gewöhnlichen grauen Salbe dient, lässt sich in ungefähr der halben Zeit einreiben, entfaltet relativ energischere Quecksilberwirkung und erzeugt seltener Nebenerscheinungen als diese. Es wird daher von den Patienten vorgezogen. (Wiener med. Pr. *1901.* **42**, 830.) *sp*

Physikalische und chemische Prüfungen des Sandelholz-, Lavendel- und Thymianöles.

Von Lyman F. Kebler.

Zur Bestimmung des Santalols im Sandelholzöl verfährt Verf. in folgender Weise: In einen Kolben mit Rückflusskühler bringt man 20 g Oel, giebt das gleiche Volumen Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenes Natriumacetat hinzu. Danach wird ca. 2 Std. gelinde gekocht. Hierauf wäscht man das Gemisch zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge und nochmals mit Wasser. Schliesslich wird das Oel mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Von diesem getrockneten Product bringt man 2—5 g in einen Kolben mit Rückflusskühler, giebt $\frac{n}{2}$-alkoholische Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht $\frac{1}{2}$ Std. Die verbrauchte Alkalimenge bestimmt man durch Zurücktitriren mit $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Santalolmenge nach der Gleichung: $P = \frac{a.22,2}{s-(a.0,042)}$, wobei P = Santalol, a = Anzahl ccm des verbrauchten $\frac{n}{2}$-Alkalis und s = Menge des acetylirten Oeles in g, welches für die Verseifung verwendet worden ist. Die folgenden Gleichungen stellen die Reactionen dar:

$$C_{15}H_{25}OH + (C_2H_3O)_2O = C_{15}H_{25}O.COCH_3 + CH_3CO_2H$$
$$C_{15}H_{25}O.COCH_3 + KOH = C_{15}H_{25}OH + CH_3CO_2K.$$

Die Methode zur Bestimmung der Ester im Lavendelöl ist dieselbe, wie sie eben im letzten Theil der vorstehenden Beschreibung für die Bestimmung des Santalols angegeben ist. Das Moleculargewicht des Linalylacetates, $C_{10}H_{17}O.COCH_3$, ist 19,6, und der Procentgehalt des Esters, x, kann nach folgender Gleichung leicht berechnet werden: $x = \frac{19,6.\frac{y}{2}}{z}$, wobei y die Anzahl ccm $\frac{n}{2}$-Alkalilauge bedeutet, die für die Verseifung von z g Oel verbraucht worden sind. — Nur wenig unverfälschtes Thymianöl erscheint auf dem Markt, die meisten Oele sind mit Terpentinöl versetzt. Unverfälschtes Thymianöl ist in 1—2 Vol. 80-proc. Alkohol löslich, hat das spec. Gewicht 0,900—0,935 bei 15° C., und der Gehalt an Phenolen schwankt zwischen 20—30 Proc. Der Procentgehalt an Phenolen wird bestimmt, indem man ein Nitrometer von 100 ccm zum Theil mit 5-proc. Natronlauge füllt, 10 ccm Oel hinzugiebt, 5 Min. lang gut durchschüttelt und schliesslich 24 Std. ruhig stehen lässt. Wenn die Lösung klar geworden ist, kann das Volumen des phenolfreien Oeles abgelesen und der Procentgehalt berechnet werden. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 223.) *γ*

Werthbestimmung von Gummi arabicum.

Von O. Fromm.

Die Untersuchung von Gummi arabicum erstreckt sich nach dem Verf. auf die Bestimmung der Viscosität, der Acidität, des optischen Drehungsvermögens, der Klebfähigkeit, des Schleimes, sowie auf das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Bleiessig. Zu sämmtlichen quantitativen Bestimmungen verwendet man eine filtrirte Gummilösung von 1,035 spec. Gewicht mit einem durchschnittlichen Trockensubstanzgehalt von 8,5 Proc. Die gröberen Verunreinigungen werden durch Musselin, der Schleim mittels Watte abfiltrirt. Zur Ermittelung der schleimigen Substanzen spritzt man diese nach dem Auswaschen von dem Filter in einen Messcylinder und liest deren Volumen nach etwa 24-stünd. Absetzen ab. Der Schleimgehalt eines Gummis kann bis zu 70 ccm für 50 g betragen. Die Viscosität wird mit dem Engler'schen Viscosimeter bei 20° C. bestimmt; die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 1,13 und 6,27, gewöhnlich liegen dieselben nahe an 2. Demnach sind die für die Viscosität von Gummi arabicum von Rideal und Joule mitgetheilten Werthe von 1,06—1,18 zu niedrig, während die von Hirschsohn gefundene Viscosität von 3,4 zu hoch ist. Die Säure bestimmt man in 50 ccm Gummilösung mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn. Der Verbrauch an $\frac{n}{10}$-Alkali beträgt für 50 ccm Gummilösung im Durchschnitt 2,1 ccm, derselbe unterliegt jedoch Schwankungen von 1,35—9,8 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge. Lässt man Gummi-

lösungen längere Zeit stehen, so nimmt die Acidität zu, während die Viscosität unbedeutend zurückgeht. Das optische Drehungsvermögen von Gummi arabicum, welches für die Lösung von 1,035 spec. Gewicht meistens zwischen —2 und —3° liegt, wird im 100 mm-Rohr bestimmt und der direct gefundene Werth angegeben. Eine schwächere Drehung als —2° beobachtet man selten, ausnahmsweise kann auch eine positive Drehung vorkommen. Jedenfalls darf man das wechselnde Drehungsvermögen von Gummisorten nicht auf die geringen Mengen Zucker, welchen Gummi enthält, zurückführen. Die Klebfähigkeit des Gummis ermittelt Verf. nach Dalén, indem eine Anzahl Saugpapierstreifen, deren Gewicht und Festigkeit bekannt ist, mit der Gummilösung getränkt, durch Abziehen über eine Glaskante von dem überschüssigen Gummi befreit und in Luft mit 65 Proc. Feuchtigkeit getrocknet werden. Aus der Differenz der Festigkeit, sowie des Gewichtes der gummirten und nicht gummirten Papierstreifen, deren Länge 18 cm und Breite 15 mm beträgt, lässt sich ein zum Vergleich der Klebfähigkeit geeignetes Maass, bezw. die Länge des Streifens finden, dessen Gewicht gleich der von dem aufgesaugten Gummi erzeugten Zunahme der Bruchlast ist. Die auf vorstehende Weise ermittelte Klebfähigkeit zahlreicher Gummiarten, ausgedrückt durch die Länge, beträgt 9,1—15,4 km. Durch das Gummiren von Papier tritt auch eine Erhöhung der Dehnbarkeit um rund 2 Proc. ein. Fehling'sche Lösung wird von allen Gummisorten, wenn auch meist nur in geringem Maasse, reducirt; ebenso werden fast alle Gummiarten selbst in verdünnten Lösungen durch Bleiessig verdickt. Nach den Untersuchungen des Verf. bestehen zwischen der Viscosität eines Gummis und seiner Klebfähigkeit Beziehungen, vorausgesetzt, dass auch die Acidität und das optische Drehungsvermögen übereinstimmen. Man kann daher von einem Gummi, dessen Viscosität mindestens 2 beträgt, und welches ein optisches Drehungsvermögen von mindestens —2°3′ und eine Acidität von 2,1 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge zeigt, eine Klebfähigkeit von über 14 voraussetzen. Aus den Versuchen folgt ferner, dass ein Gummi auch beim Aufbewahren im festen Zustande zurückgehen kann, d. h. dass die Klebfähigkeit abnimmt. Ausserdem zeigen die Untersuchungsresultate, dass vermuthete Unterschiede zwischen Gummiarten verschiedenen Ursprungs, wie Senegal-, Kordofangummi, nicht bestehen. (Ztschr. anal. Chem. *1901*. **40**, 143.) *st*

Zur histochemischen Kenntniss von Helleborus niger.

Von C. Rundqvist.

Helleborus niger enthält die beiden Glykoside Helleboreïn und Helleborin, vorwiegend ersteres. Die Untersuchung zeigte, dass die unterirdischen Theile weit reicher an Glykosid sind, als die oberirdischen. In den Stengeln nimmt aufwärts der Gehalt allmälich ab, und in den Blättern findet man Glykosid nur noch in der Epidermis. Die Untersuchung 10 Jahre alter Helleborus-Rhizome zeigte, dass die Droge bei längerem Lagern ihren Glykosidgehalt vollkommen verliert. (Pharm. Ztg. *1901*. **46**, 412.) *s*

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber den niedrigsten für das Leben der Fische nothwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers.

Von J. König und B. Hünnemeier.

Die Versuche der Verf. wurden mit Goldfischen, Spiegelkarpfen und Schleien im Gewichte von 9 bis 45 g in einem Gefässe ausgeführt, welches $^3/_4$ mit frischem Wasser gefüllt war, während den übrigen Raum gewöhnliche Luft einnahm. Als Nahrung für die Fische dienten Oblaten. Sobald die Fische Krankheitserscheinungen zeigten, nahm man die Prüfung der schon vor dem Versuche untersuchten Luft, sowie des Wassers des Versuchsgefässes vor. Hierbei ergab sich Folgendes: Der Sauerstoffgehalt der Luft war von 20,91 Vol.-Proc. auf 4,24—7,03 Vol.-Proc., der Sauerstoffgehalt des Wassers von 4,14—4,55 ccm pro 1 l auf 0,40—0,94 ccm pro 1 l gesunken, während der Kohlensäuregehalt der Luft von 0,03 Vol.-Proc. auf 2,80—3,24 Vol.-Proc. und der Kohlensäuregehalt des Wassers von 101,0—130,3 mg pro 1 l auf 201,5—269,1 mg pro 1 l gestiegen war. Einem Verbrauch von 68,8—164,7 mg Sauerstoff entspricht eine Ausscheidung von 188,0—424,7 mg Kohlensäure pro 1 kg Fisch und für eine Stunde. Hiernach berechnet sich der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2} = 1{,}7—2{,}3$. Der Rückstand des zu den Versuchen dienenden Wassers war von 144,0—340 mg pro 1 l auf 227,2—368,4 mg, der zur Oxydation des Wassers erforderliche Sauerstoff von 0,7—1,5 mg auf 2,0—3,8 mg pro 1 l gestiegen. Sämmtliche zu den Versuchen verwendeten Wässer, welche bei Beginn frei von salpetriger Säure und Ammoniak waren, enthielten nach Beendigung der Versuche Spuren bis 3 mg salpetrige Säure und Spuren bis 15 mg Ammoniak pro 1 l; dagegen beobachtete man bei der Salpetersäure und bei der Schwefelsäure eine Abnahme: Der Salpetersäuregehalt von 36,2—46,3 mg pro 1 l war auf 20,6 bis 39,0 mg, die Schwefelsäure von 52,4—67,3 mg auf 47,2—53,1 mg pro 1 l gesunken. Den hohen respiratorischen Quotienten $\left(\frac{CO_2}{O_2}\right)$ von rund 2:1 erklärt sich der Verf. dadurch, dass einestheils auch der Sauerstoff der Salpetersäure des Wassers von den Fischen verbraucht wird, dass diese jedoch ausserdem im Stande sind, von aufgespeicherten Reservestoffen, welche auch ohne Sauerstoffaufnahme Kohlensäure bilden können, zu leben. Nach obigen Versuchen ist nicht nur die im Wasser gelöste atmosphärische Luft, sondern auch die über dem Wasser befindliche Luft zur Atmung verwendet worden, während an Stelle des Sauerstoffes der letzteren der Stickstoff des Wassers und der Salpetersäure und vielleicht auch Darmgase getreten sind. Nach den erhaltenen Versuchsresultaten können unter den Fischen besonders Karpfen in einem nicht fliessenden Wasser, welches nur sehr wenig Sauerstoff gelöst enthält, gedeihen, denn die Fische gingen erst ein, nachdem der Sauerstoffgehalt auf 0,4—1 Vol. Proc. gesunken war. Unter natürlichen Verhältnissen, d. h. in fliessendem Wasser, bei welchem ein leichter Austausch der Gase mit denen der überstehenden atmosphärischen Luft erfolgen kann, wird die zum Leben der Fische erforderliche Sauerstoffmenge eines Wassers noch niedriger liegen. Fische werden daher in einem fauligen Wasser weniger in Folge Sauerstoffmangels, als an anderen schädlichen Bestandtheilen des Wassers, wie Salze, Farb- und Geruchstoffe, zu Grunde gehen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1901*. **4**, 385.) *st*

Ueber die Oxalsäure im Organismus.

Von Cipollina.

Es kann jetzt als feststehend betrachtet werden, dass die im Harn auftretende Oxalsäure eine zwiefache Quelle besitzt, dass sie einerseits durch die Stoffwechselvorgänge innerhalb des Organismus gebildet wird, dass sie aber andererseits auch aus Nahrungsmitteln, in welchen sie fertig gebildet vorkommt, resorbirt und unverändert ausgeschieden werden kann. Verf. hat nun in verschiedenen menschlichen und thierischen Organen, sowie in einigen grossentheils bisher nicht darauf untersuchten pflanzlichen Nahrungsmitteln die Oxalsäure bestimmt, wobei er im grossen Ganzen Salkowski's Verfahren einhielt. Bei der Organuntersuchung musste auf die Bestimmung von etwa in Form des Kalksalzes vorhandener Oxalsäure verzichtet werden, weil nach der zu diesem Zwecke nöthigen Behandlung mit Mineralsäure sich Schwierigkeiten für den weiteren Gang der Bestimmungen ergaben, welche bisher nicht überwunden werden konnten. Oxalursäure scheint in den Organen nicht vorzukommen. Das Resultat der Untersuchungen ist, dass Oxalsäure in den Organen constant, wenn auch nur in geringer Menge vorkommt. Die Kenntniss des Vorkommens in Pflanzen, welche für die Diät von Oxalurikern werthvoll sein kann, wurde erweitert durch den Nachweis und die Bestimmung in Kohlrabi, Weisskohl, grünen Bohnen, Pfefferlingen, Blumenkohl, Gurken und Carotten. Es wurden fernerhin Versuche angestellt, um die Bildungsstätte der Oxalsäure zu ermitteln. Hierzu wurde Harnsäure, welche wohl als die Vorstufe der im Organismus gebildeten Oxalsäure betrachtet werden kann, mit verschiedenen Organen in Chloroformwasser bei 40° digerirt; es fand sich dann stets mehr Oxalsäure in diesen Proben, als in den sonst gleich behandelten Controlproben ohne Harnsäure. Aber nur bei Verwendung von Milz war der Ausschlag ein unzweifelhafter, während er bei Muskeln und Leber nur unbedeutend war. (Berl. klin. Wochenschr. *1901*. **38**, 544.) *sp*

Ueber das fettspaltende Ferment des Magens.

Von Franz Volhard.

Die Spaltung tritt auch ein bei Magensaft, der aus einer Pawlow'schen Fistel gewonnen wurde, wo also die Möglichkeit des Eindringens von Pankreassaft ausgeschlossen war, ferner durch Glycerinextracte aus Magenschleimhaut sowie durch Magensaft, welcher durch eine Thonkerze filtrirt, also bakterienfrei war. Die Spaltung blieb dagegen aus, wenn der Magensaft zuvor gekocht wurde. Nach alledem ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Spaltung durch ein Ferment bewirkt wird, und dass dieses sich in dem Magenfundus bildet. Die Spaltung wurde bei allen Versuchen durch die Bestimmung der freien Fettsäuren nachgewiesen; die früher als charakteristisches Zeichen der Spaltung angesehene Zerstörung einer Traubenzucker-Eigelb-Emulsion unter Bildung eines Fettcylinders tritt nämlich auch durch Pepsinsalzsäure ein. Das Fettspaltungsvermögen des Fermentes erstreckt sich auf eine grössere Anzahl von Neutralfetten, kommt aber nur bei emulgirten Fetten zu merklicher Wirkung und dürfte deshalb bei der gewöhnlichen Magenverdauung nur für die natürlichen Fettemulsionen eine grössere Rolle spielen. Das Ferment scheint durch freie Salzsäure bei einer gewissen Concentration, sowie durch Pepsinsalzsäure zerstört zu werden. (Ztschr. klin. Med. *1901*. **42**, 414.) *sp*

9. Hygiene. Bakteriologie.

Studien über culturelle Nährböden.

Von Deycke und Voigtländer.

Beabsichtigt war, den Beweis zu führen, dass die elective Wirkung der Deycke'schen Nährböden eine specifische Einwirkung der Alkalialbuminate sei. Bei mehreren Handelspräparaten fanden sich z. Th. erhebliche Abweichungen in der Zusammensetzung von dem Deycke's, denen z. Th. auch ungünstige Resultate bei der Diphtheriecultur ent-

sprachen. Ein Theil der widersprechenden Resultate bei den bisher erfolgten Nachprüfungen lässt sich vielleicht daraus erklären. Es ergab sich aber ferner, dass die specifische Wirkung des Deycke-Agars nur bei frischen Culturen (directer Abimpfung von den erkrankten Stellen) hervortritt, und dass er nicht eigentlich das Wachsthum der Diphtheriebacillen begünstigt, sondern die Entwickelung anderer Keime hemmt. Absolut electiv ist dieser Nährboden nur für Choleravibrionen. Auf Grund vielfacher Versuche werden neue vereinfachte Vorschriften zur Herstellung der Nährböden gegeben; u. A. hat sich gezeigt, dass man dieselben durch schrittweise künstliche Verdauung der Albuminate für verschiedenartige Bakterien besonders anpassen kann. Für die Cultur von Diphtheriebacillen scheint sich die vorangehende Verdauung durch Pankreas am besten zu eignen. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 817.) *sp*

Die chinesische Hefe. Mucor Cambodja, eine neue technische Pilzart; nebst einigen Beobachtungen über Mucor Rouxii.

Von T. Chrzascz.

Ein Reiskuchen aus Cambodja zeigte wesentliche Unterschiede gegenüber dem javanischen und solchen von Saigon. Es gelang mit Hülfe von gedämpften Reiskörnern, daraus eine neue verzuckernde Schimmelpilzart zu isoliren. Dieser Mucor Cambodja nimmt eine mittlere Stellung zwischen den Rhizopus-Arten und allen anderen Mucorineen ein. Das junge Mycel ist weiss, dann blau-grau und grau, 10—20 mm hoch. Von dem schwachen Substratmycel gehen Stolonen von 2,2—14,8 μ Durchmesser und 120 μ bis 8,5 mm Länge mit farblosem bis schmutzig gelbem Inhalte aus, die sich während des Längenwachsthums verzweigen und dasselbe in Knoten, die keine neuen Stolonen aussenden, beendigen. Rhizoiden sind meist schwach verästelt, erst farblos, später braun, manchmal mit Querwänden. Die Sporangienträger, ca. $^3/_4$—1 mm hoch, 7,2—14 μ dick, sind gerade oder gebogen bis nickend, meist unverzweigt, manchmal aber auch sehr stark verästelt, in diesem Falle mit Anschwellungen. Auch das Aussehen der Sporangien und der Columella sind eingehend beschrieben. Die Sporen erscheinen in grösserer Masse in jungen Sporangien schön blau-schwarz, vereinzelt hellbläulich-grau, matt mit glattem, dunkel gefärbtem Rande, länglich oder rundlich-eckig. Die spärlichen Gemmen sind farblos oder gelblich, von wechselnder Gestalt. Das ganze Mycel ist einzellig, ohne Querwände, abgesehen von einigen Rhizoiden. Der Pilz wächst gut auf verschiedenen Substraten, am besten auf Reismehl, Nährgelatine, süsser Würze, am schlechtesten auf Milch- und Rohrzucker, bei 25—40°. Er ruft in verschiedenen Zuckerarten Alkoholgährung hervor, gleichzeitig auch Säurebildung. Gelatine wird langsam verflüssigt, auf Stärke wirkt er lockernd und verzuckernd, ein wenig schwächer als M. Rouxii. Von letzterer Art wurde ein aus Saigon-Reiskuchen isolirter Stamm und ein von Wehmer erhaltener untersucht. Die von Wehmer als pathologische „Fehlschlagungen" von Sporangien aufgefassten Gebilde wurden als gewöhnliche Gemmenbildung erwiesen. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* [II.] **7**, 326.) *sp*

Der javanische Ragi und seine Pilze. II.

Von C. Wehmer.

In Fortsetzung seiner früheren Angaben[5]) berichtet Verf. zunächst über die Eigenschaften des bereits von Went und Prinsen-Geerligs beschriebenen Rhizopus Oryzae. Er beabsichtigte in erster Linie, Grundlagen für die Abgrenzung gegen den sehr ähnlichen Rh. nigricans zu gewinnen, kam aber zu dem Resultat, dass eine sichere Unterscheidung beider Arten schwer ist, besonders, weil Rh. nigricans selbst sehr stark variirt. — Chlamydomucor Oryzae ist allem Anschein nach, wie auch schon von Went in Betracht gezogen wurde, die sporenlose Form des Rhizopus. Ihn begleitet eine vielleicht neue Art, die vorläufig als Mucor dubius bezeichnet wird. Dieser Pilz stimmt morphologisch und physiologisch fast völlig mit dem M. javanicus überein, zeigt aber oft nickende Sporangien, deren Membran sich in körnigen Häuten ablöst, etwas mehr gestreckte Sporen und trägeres Wachsthum bei höheren Temperaturen. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* [II.] **7**, 313.) *sp*

Ueber die Bakterienflora von Nährpräparaten.

Von Bruno Schürmayer.

Während Präparate aus pflanzlichen Eiweissstoffen vom Typus des Roborats nur wenige, bei Brüttemperatur schlechter als bei Zimmertemperatur gedeihende und durch Sterilisation leicht abzutödtende Bakterienarten enthalten, denen überdies eine verdauungsfördernde Thätigkeit zugeschrieben wird, erregen die Bakterien der Nährpräparate aus thierischem Eiweiss lebhafte Bedenken. Die Herstellung soll keine Gewähr für Abtödtung der im Ausgangsmaterial etwa vorhandenen schädlichen Keime bieten. In der That fanden sich bei sorgfältiger Untersuchung auch sehr reichhaltige und schwer abzutödtende Floren in den als typisch ausgewählten Präparaten Tropon und Plasmon. (D. Med.-Ztg. *1901.* **22**, 421.) *sp*

Beitrag zur Kenntniss der Baumflüsse und einiger ihrer Bewohner.

Von Wilhelm Holtz.

Aus den sehr eingehenden Untersuchungen wesentlich botanischen Inhalts ist von allgemeinerem Interesse der Nachweis, dass ein Eindringen irgend welcher Pilzelemente in die lebenden Zellen der Rinde, des Bastes oder des Cambiums und Abtödtung dieser Gewebe nicht stattfindet, dass also die in den Baumflüssen vorgefundenen Pilze nicht die Erreger derselben sein können. Auch für die Umsetzungen in dem ausgeflossenen Safte können sie nicht allein verantwortlich gemacht werden, da sie bei Weitem nicht in der von Ludwig angegebenen Häufigkeit und Verbreitung auftreten. Genetische Beziehungen zwischen den verschiedenen Mikroorganismenformen im Schleimfluss der Eiche konnten nicht erwiesen werden. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* [II.] **7**, 338.) *sp*

Zur Milzbrandinfection.

Von L. Heim.

Verf. beobachtete gelegentlich, dass in mit Löffler's Methylenblau behandelten Ausstrichpräparaten die Kapsel der Milzbrandbacillen eine schwache, aber deutliche Rosafärbung zeigte. Diese ist wohl früher schon beschrieben, aber nicht weiter beachtet, theilweise sogar als Folge der Lichtbrechung aufgefasst worden. Verf. fand aber, dass die Erscheinung sich bei Einhaltung gewisser Bedingungen, von denen die wichtigsten kurzes Spülen und schnelles Abtrocknen sind, stets erzielen lässt, und dass sie ein gutes Mittel bietet, um die Degenerationserscheinungen der Bacillen im inficirten Organismus zu verfolgen. (Arch. Hyg. *1901.* **40**, 55.) *sp*

Zur Morphologie der Bakterien und ihre Beziehung zur Virulenz. Von G. Ascoli. (D. med. Wochenschr. *1901.* **27**, 313.)

Zur Epidemiologie und Aetiologie des Keuchhustens. Von R. Rahner. (Arch. Hyg. *1901.* **40**, 68.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die chemischen Beziehungen zwischen den Quellwässern und ihren Ursprungsgesteinen.

Von M. Dittrich.

Bei der Untersuchung der Quellen und der Gesteine des Neckarthales[6]) hatte es sich herausgestellt, dass die Zusammensetzung der Gesteine nicht den aus ihnen entspringenden Quellen, besonders in Bezug auf die Mengen von Kalk, Magnesia und der Alkalien entspricht, dass vielmehr in den Quellen im Vergleich zu dem Gestein, aus dem sie entspringen, eine Umkehrung der Verhältnisse von Kalk und Magnesia einerseits und von Kali und Natron andererseits auftritt. Eine Quelle, der Löwenbrunnen, ergab einen von den übrigen untersuchten Quellen abweichenden bedeutenderen Rückstand. Es wurde daher vermuthet, dass diese Quelle nicht dem Buntsandstein, sondern vielleicht dem Granit entstamme, wofür die Lage im Gelände einen gewissen Anhalt bot. Verf. hat nun Gelegenheit gehabt, eine Quelle zu untersuchen, deren Rückstandsmenge grösser, und deren Ursprungsort ganz sicher in einer granitischen Gesteinsmasse zu suchen ist. Die Quelle entspringt in dem Thale, welches sich in östlicher Richtung von Grosssachsen in den Odenwald hineinzieht, bei Heiligkreuz auf der Südseite des Thales in einem tief in das Gebirge eindringenden Stollen. Es finden sich bei dieser Quelle wieder genau dieselben Erscheinungen, die bei der Untersuchung der Neckarquellen beobachtet wurden. Gleichzeitig gestatten aber die erhaltenen Resultate, den sicheren Schluss zu ziehen, dass in der That der Löwenbrunnen reines Granitwasser enthält. — Da bei dem Grosssachsener Hornblendegranit ein Gestein vorlag, welches eine grössere Menge durch Wasser zersetzbarer Bestandtheile enthielt, so musste daraus geschlossen werden, dass durch den Auslaugungsprocess das Gestein in seiner ursprünglichen Zusammensetzung in hervorragender Weise verändert wurde. Die Analyse bestätigte vollauf diese Vermuthung. Die Veränderungen in der Zusammensetzung des Gesteins erstrecken sich wesentlich auf jene Bestandtheile, welche charakteristisch sind für das Quellwasser, nämlich auf CaO und Na_2O. Die hier beobachteten Auslaugungserscheinungen ähneln ausserordentlich der Absorption von Salzen durch Ackererde. Verf. hat nun versucht, festzustellen, ob insbesondere das Kali sich in fester oder nur in lockerer Bindung befand. Ueber dahin gehende Versuche (Einwirkung verschiedener verdünnter Salzlösungen auf das verwitterte Gestein etc.) hofft Verf., in einiger Zeit berichten zu können. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus den Mitth. d. Grossh. Badischen Geolog. Landesanst. *1901.* **4**, Heft 2.) *δ*

Einige neue Angaben in Bezug auf ein Stück Rumanit, welches am Rande des Schwarzen Meeres bei Tekir-Ghiol gefunden worden ist. Von C. J. Istrati. (Bull. Societatii de Sciinte din Bucuresci *1900.* **9**, 650.)

12. Technologie.

Das Schwellen des Quarzes im Feuer.

Von Lattermann.

Verf. ist der Ansicht, dass die für den Quarz in derben Stücken wie im Sandkorn geradezu charakteristische milchweisse Trübung durch Flüssigkeitseinschlüsse bedingt wird, und dass diese es sind, die das Schwellen des Quarzes im Feuer verursachen. Bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt wird der Quarz teigig weich, ähnlich wie Glas,

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 334.

[6]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 231.

und in diesem Zustande bläht er sich unter der Wirkung der mit Gewalt expandirenden Einschlüsse auf. (Thonind.-Ztg. *1901.* **25**, 659.)

Verf. hat nicht in Betracht gezogen, dass die Volumveränderung des Quarzes schon bei Temperaturen vor sich geht, bei welchen von einem Erweichen noch nicht die Rede sein kann; es wird richtiger sein, den Grund für die Volumveränderung in der Umwandlung des Quarzes beim Erhitzen aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand zu suchen. τ

Englische Quarzsteine.

Von E. Cramer.

Verf. untersuchte das Verhalten englischer Quarzsteine bei höheren Temperaturen und fand, dass zwei Quarzsteine von der Zusammensetzung:

	a)	b)
SiO_2	66,53 Proc.	95,91 Proc.
Al_2O_3	29,74 „	2,78 „
Fe_2O_3	2,65 „	0,57 „
Glühverlust	0,22 „	0,36 „
	99,11 Proc.	99,62 Proc.

wiederholt im Feuer des Porzellanofens bis zum Schmelzpunkt von Segerkegel 17 erhitzt, folgende lineare Ausdehnung zeigten:

	a)	b)
Nach dem 1. Brande	1,19 Proc.	4,02 Proc.
„ „ 2. „	2,20 „	5,15 „
„ „ 3. „	2,77 „	5,44 „
„ „ 4. „	3,14 „	5,73 „
„ „ 5. „	3,59 „	6,20 „

Der an Kieselsäure ärmere Stein *a* zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie Segerkegel 31, der an Kieselsäure reichere Stein *b* schmolz schwerer als Segerkegel 34. (Thonind.-Ztg. *1901.* **25**, 496.)

Segerkegel 36 ist bekanntlich der schwerstschmelzbare dieser Reihe und wenig schwerer schmelzbar als reiner Quarz; je weniger der Quarz bei öfterem Erhitzen bei hoher Feuerfestigkeit wächst, desto werthvoller ist er bekanntlich für die Dinasstein-Fabrikation. τ

Der Drehrohrofen in der Cement-Industrie.

Von Stanger und Blount.

Die erfolgreiche Entwickelung des Rohrofenprocesses in Amerika ist vornehmlich durch die Billigkeit des Petroleums in jenem Lande unterstützt worden; die Schwierigkeit, eine hohe Temperatur zu erreichen und sie auf gleichmässiger Höhe zu erhalten, soll beim Ersatz des Leuchtgases durch Petroleum verschwinden. Beim Brennen der Rohmaterialien zum Cementklinker steigt die erforderliche Minimalmenge an Kohle bis zu 8,23 Proc., bezogen auf das Gewicht der Klinker, wenn trockenes Rohmaterial verwendet wird und die Rauchgase bei 300° C. abziehen. Wird das Rohmaterial in Form von Schlamm mit 40 Proc. Wassergehalt zugeführt, so beträgt die berechnete Minimalmenge 19,40 Proc. bei 300° C. Wärme der Abgase bezw. 17,01 Proc. bei 200° C. Wärme der Abgase. — Nach den ausgeführten Versuchen soll der Cement als hochwerthig und durchaus raumbeständig zu betrachten sein, und die Herstellungskosten desselben sollen nicht mehr als 12 s. 6 d. pro 1 t gegen die mittleren Kosten von 20 s. für nach dem alten Verfahren erzeugten Cement betragen. (Thonind.-Ztg. *1901.* **25**, 644.) τ

Die Stickstoffbasen im rumänischen Petroleum.

Von A. B. Griffiths.

Das rumänische Petroleum ist zusammengesetzt aus Kohlenwasserstoffen der Methan-, Aethylen-, Acetylen- und Benzolreihe neben Cyklohexanen oder gesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n}). Neuerdings hat Verf. ein Roh-Petroleum vom spec. Gew. 0,8445 bei 15° analysirt. Es ist allgemein bestätigt, dass das rumänische Petroleum sehr wenig Sauerstoff (niemals mehr als 1 Proc.) enthält. Vor Kurzem hat nun Verf. eine stickstoffhaltige basische Verbindung von Pyridingeruch im rumänischen Petroleum aufgefunden. Die Verbindung stellt eine dunkelbraune, dicke ölige Flüssigkeit vom Siedep. 170° dar. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, aber löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Mineralsäuren. Sie giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag und fällt durch Kaliumferrocyanid aus. Bei der Behandlung mit metallischem Natrium in heisser alkoholischer Lösung giebt diese Substanz, C_5H_5N, Piperidin, $C_5H_{11}N$. Die Substanz ist also Pyridin oder eine dem Pyridin analoge Verbindung. (Bul. Societatii de Sciinte din Bucuresci *1900.* **9**, 649.) γ

Ueber „heisse" Diffusion.

Von Černý.

Zur Ausführung der in Oesterreich seit Jahrzehnten bekannten, in anderen Ländern sonderbarerweise neuerlich patentirten „heissen" Diffusion hat Melichar schon vor vielen Jahren den „frischen" Diffuseur durch Einpumpen heissen Saftes aus den Vorwärmern angeheizt. Eine Abänderung dieses Verfahrens hat Černý sehr bewährt gefunden; er benutzt eine Pumpe, die in 5 Minuten den Inhalt zweier Diffuseure durch die Schnellstrom-Vorwärmer treiben kann, und schaltet einen etwas höher als die Batterie stehenden Circulator ein. Der frische Diffuseur wird so vor dem Abtreiben auf 75—85° C. erwärmt, und man erhält sehr rasch dichte, reine und heisse Säfte, die einer nochmaligen Anwärmung nicht bedürfen, die bisher unvermeidlich war, weil der schon heisse Saft durch die frischen Schnitte wieder abgekühlt wurde. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 449.)

Das D. R. P. auf heisse Diffusion, dessen Unzulässigkeit auch in der „Chemiker-Zeitung" seiner Zeit hervorgehoben wurde, ist inzwischen wieder für nichtig erklärt worden. λ

Regelung der Alkalität bei der Rohzucker-Fabrikation.

Von Claassen.

Ueblichen Vorurtheilen entgegen steht es fest, dass eine ziemlich starke alkalische Arbeit (bis zur Melasse) nur Vortheile bietet und keinerlei Schädigung bedingt, namentlich weder aschenreichere Zucker erzeugt, noch die Säfte schwerer verkochbar macht, noch endlich die Ausbeuten aus den Füllmassen verringert. Allgemeine Regeln für die Höhe der Alkalitäten lassen sich nicht angeben, die Regelung ist vielmehr den wechselnden Verhältnissen entsprechend auf Grund von Versuchen vorzunehmen. Verf. hielt im Durchschnitte der letzten fünf Jahre folgende Alkalitäten in Gewichts-Procenten, und zwar auf Phenolphthaleïn als Indicator bezogen, ein: Dünnsaft 0,04, unsaturirter Dicksaft 0,13, saturirter Dicksaft 0,035, Füllmasse I (mit Syrup abgekocht) 0,045, Füllmasse II 0,06. — Zscheye hält diese Alkalitäten für sehr hoch, Coste giebt aber Verf. durchaus recht und bestätigt die günstigen praktischen Erfolge der Vorschriften. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 712.) λ

Ueber Sandfiltration.

Von Niessen.

Verf. bespricht die früheren Methoden dieser Filtration und ihre Fehler und schildert den neuen, von Abraham construirten Apparat, der sich seit mehreren Jahren praktisch bestens bewährte und in jeder Hinsicht zu empfehlen ist. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 733.)

Die Bedenken, dass dieses Filter, weil nicht heizbar, zu Zersetzungen und (besonders bei Betriebsstörungen) zu Gährungen und Saft-Infectionen Veranlassung geben könnte, hält Verf. für unzutreffend. λ

Ueber Saftfiltration.

Von Rassmus.

Verf. erörtert die bekannten Vortheile gründlicher Filtration in mechanischer und chemischer Hinsicht und beschreibt die wichtigsten neueren Apparate für die in den verschiedenen Fabrikationsstadien vorzunehmenden Filtrationen. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 690.) λ

Neuerungen der letzten Campagne in Böhmen.

Von Štolc.

Betreffs Gewinnung von „nur Zucker und Melasse" sind alle auf „Rückführung" der rohen oder gereinigten Syrupe in den Saft beruhenden Verfahren absolut unzulässig; von neueren, relativ billigeren Vorrichtungen sind zu erwähnen: die Mischturbinen für Nachproducten-Bassins von Müller, das Umrühren mittels durch eine Mammuthpumpe eingepresster Luft nach Hruska und die Rührwerke von Mareš. Die kostspieligen Verfahren von Freitag, Maranc und ähnlichen Erfindern dürften nur bei bestimmten Localverhältnissen empfehlenswerth sein, während den meisten Fabriken gerathen werden kann, schönes hochwerthiges Erstproduct zu gewinnen, den Syrup auf Bock-Apparate oder Bassins einzukochen, das Zweitproduct zu verkaufen, den Ablauf von 63—64 Quot. zu osmosiren und die osmosirte Lösung für sich oder zusammen mit dem Grünsyrupe weiter zu verarbeiten. — Hinsichtlich der heissen Diffusion sei an die älteren Versuche von Engst, Jelinek und Herbst (mittels der Laval-Turbine) erinnert; neuerdings heizt man auch durch zwei Calorisatoren von ca. 60 qm, die mit Saftdampf aus dem zweiten Verdampfkörper gespeist werden, die beiden letzten Diffuseure stark an und erspart so die ganze sonstige Anwärmung, erhält auch derartig dichte Säfte, dass man mit 12 statt 14 Diffuseuren arbeiten kann. Die Saturation betreibt Melichar, Jelinek's Anregungen entsprechend, jetzt nur mehr in zwei Phasen: in der ersten wird wie üblich bis 0,1 aussaturirt, in der zweiten (nach Anwärmung auf 85° und Filtration über Pressen) bis zum Aufhören der Reaction mit Ammoniumoxalat. Die Säfte strömen (mittels Ueberfalls) continuirlich durch drei Gefässe, in deren beide ersten die Kohlensäure eintritt; sie werden schliesslich 2 Mal mechanisch filtrirt und 72° heiss zur Verdampfung geführt. Alle diese Vorgänge vollziehen sich automatisch, ohne einen einzigen Arbeiter. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 457.) λ

Ausscheidungsverfahren in Russland.

Von Szyfer.

Verf. bespricht Veröffentlichungen über dieses Verfahren, das neuerdings sehr verbessert wurde und sich gut bewährt hat; die Zahlenangaben sind aber (wie bei der Unsicherheit der russischen Rechnungsweise meistens!) so unklar und unwahrscheinlich, dass ihre Erörterung überflüssig erscheint. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 1050.) λ

Ueber Nachproductenarbeit.

Einer Besprechung im Magdeburger Zweigvereine ist zu entnehmen, dass Niessen das Grosse'sche, Ruhnke das Claassen'sche Verfahren lebhaft empfehlen; Stentzel erklärt letzteres für einen grossen Fortschritt, warnt aber davor, es als eine Art „Zaubermittel" anzusehen, um so mehr, als der Betrieb viel Aufmerksamkeit und Intelligenz erfordert und auch erst abzuwarten ist, ob wirklich die Qualität des Nichtzuckers (die bekanntlich in verschiedenen Campagnen sehr wechselt) keinen Einfluss ausübt. Beutnagel lobt das Stentzel'sche Verfahren, da die energische Nachbehandlung mit Kalk entschieden vortheilhaft

und dabei einfach und billig ist, während die erstgenannten Verfahren kostspielige, nicht unter allen Umständen rentable Anlagen erfordern. Alle Erfahrungen stimmen indessen dahin überein, dass die alte Bassinarbeit verlassen werden soll und muss. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 1045.) λ

Ueber Schnitzeltrocknung.

Von Holeček und Svatos.

Die von Büttner & Meyer erhobenen Zweifel an den von Strohmer veröffentlichten Angaben werden als unbegründet zurückgewiesen, da Messungen und nicht blosse Schätzungen oder Berechnungen vorliegen. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 967.) λ

Prüfung der Diffusionssäfte. Von Andrlik, Urban und Stanek.[7] (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 397.)

Zuckerindustrie in Spanien. Von Geese. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 692.)

Zuckerindustrie in Hawaii. Von K. P. (D. Zuckerind. *1901* **26**, 973.)

Schnitzeltrocknung mit Dampf. Von Büttner & Meyer. Fortsetzung der Polemik gegen Holeček und Svatos. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 1010.)

Untersuchung über die Constitution des Portlandcementes. Von A. Meyer. (Bull. Societatii de Sciinte din Bucuresci *1900.* **9**, 661.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Neue Farbstoffe.

Direct färbende Farbstoffe: Diazoindigoblau RR extra der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld; Carbonschwarz B und BW der Farbenfabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; Dianolorangebraun extra und Dianolbraun 1829 von Levinstein & Co., Ltd., Manchester. — Sauer färbende Wollfarbstoffe: Flavazin L der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Coomassie-Wollschwarz J, 4B und FH und Naphthalingelb von Levinstein & Co., Ltd., Manchester; Säureschwarz B der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin; Naphtholschwarz 2B der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — Basische Farbstoffe: Echtblau BBH des Farbwerkes Mühlheim vormals A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M.; Rhodulin-Heliotrop 3B und Rhodulinblau R der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — Schwefelfarbstoffe: Immedialreinblau der Farbenfabrik Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.; Melanogenblau B der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Katigenoliv GN der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. ϰ

Ueber die Verwendung des Kaliumpermanganates in der Färberei.

Von G. Saget.

Das Kaliumpermanganat kann in der Färberei verwendet werden, um helle bisterfarbene Nüancen zu erhalten. Seine oxydirende Wirkung wird ausgenutzt, um eine gegebene Grundfärbung durch Erzeugung von Manganperoxyd im Innern der Faser zu zerstören. Die mit einem Gerbstoff und einem Metallsalz gewonnenen Grundirungen lassen sich besonders leicht zerstören, und die Gewinnung des Bisters ist eine leichte Sache. Die Gerbstoffe ziehen im Allgemeinen gut auf baumwollenen Geweben, die sich schliesslich ergebende Nüance ist sehr regelmässig. Diese steht im Verhältniss zur Menge des angewendeten Tannins, vor einem Ueberschuss an Permanganat braucht man sich nicht zu fürchten. Die Reduction durch Permanganat geht in der Kälte sehr rasch vor sich. Man muss jede Temperaturerhöhung vermeiden, denn in der Wärme, selbst bei ganz gelinder Wärme, reducirt die Cellulose das Permanganat, die Nüance ist nicht mehr einheitlich und wechselt mit der Temperatur. Verf. bespricht einzelne Beizenfärbungen und ihr Verhalten bei Verwendung von Kaliumpermanganat näher. (Monit. scient. *1901.* 4. Sér. **15**, 319.) γ

Das Färbevermögen und die Constitution der natürlichen Farbstoffe. Von V. Thomas. (Rev. génér. Chim. pure et appliquée *1901.* **4**, 282.)

Zur Theorie der Farbentöne. Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1040.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Thermophor für gefrorenes Dynamit.

Bei vergleichenden Versuchen der Salinenverwaltung in Ischl mit schwer frierbaren und normalen Dynamiten hat sich ergeben, dass letztere, in Folge der Zusätze, welche das Frieren erschweren sollen, bei der Explosion sehr lästige, betriebsstörende Rauchgase entwickeln; auch die Wirksamkeit steht der der normalen Dynamitsorten nach. Es ist deshalb zweckmässiger, durch entsprechende Lagerung oder Aufthauapparate die Verwendung von gefrorenem Dynamit zu vermeiden, als schwer frierbare Sorten zu verwenden. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit einem Thermophorapparate gemacht, der sich sehr gut bewährte. Nach ¼-stünd. Anwärmen liessen sich 4 Beschickungen von je 25 kg Dynamit aufthauen, wozu für jede Beschickung 18—24 Min. nöthig waren. Es lässt sich somit auch im Winter plastisches Dynamon anwenden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 275.) u

[7]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 161.

Der Ashcroft-Swinburne'sche Sulfid-Process.

Von W. J. Huddle.

Der Ashcroft-Swinburne-Process wollte gemischte Blei-Zinkerze verarbeiten, und zwar sollte Chlorgas durch das Gemisch der Sulfide und geschmolzenes Chlorzink geblasen werden in einem „geeigneten Gefäss", hierbei sollten sich Metallchloride bilden neben Entwickelung von freiem Schwefel. Da die chemische Reaction, welche stattfinden sollte, Bedenken erregte, hat Verf. die Sache experimentell geprüft. Getrocknetes Chlorgas wurde über gepulverten Sphalerit (Zinksulfid) in einer zwischen 150—300° erhitzten Verbrennungsröhre geleitet. Bis zu 250° bildete sich Schwefelmonochlorid, aber kein Schwefel. Oberhalb dieser Temperatur bildete sich Schwefel, aber kein Monochlorid. Nur eine geringe Menge Erz wurde durch das Chlor angegriffen. Dann wurde trockenes Chlorgas durch ein Gemisch aus Erz und geschmolzenem Chlorzink in einer Retorte geblasen bei Temperaturen von 250° bis Rothgluth, in keinem Falle bildete sich aber Schwefelmonoxyd. Chlorzink schmilzt bei 250°. Die negativen Resultate des ersten Versuchs oberhalb dieser Temperatur, nachdem sich eine Spur Chlorzink gebildet hat, beweisen mit den anderen zusammen, dass Schwefelmonochlorid sich aus Blende bei Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid nicht bildet. Die Ausführbarkeit des Processes ist etwas zweifelhaft, weil Chlorgas auch auf ganz fein gepulvertes Erz nur wenig einwirkt. Von 4 g Erz, bei niederer Rothgluth mit 25 g Chlor behandelt, waren nur ca. ⅔ angegriffen, etwas Zinkchlorid destillirte bereits über; bei niedrigeren Temperaturen ist die Einwirkung noch schwächer. Die Trennung des Schwefels macht auch noch Schwierigkeiten. Der Process scheint unausführbar. (Eng. and Min. Journ. *1901.* **71**, 556.) u

Studien über den Einfluss des Erhitzens auf Tiegelstahl mit 1 Proc. Kohlenstoff.

Von George W. Sargent.

Die Zusammensetzung der bei den Versuchen benutzten Stäbe war: 1,033 Proc. C, 0,327 Mn, 0,223 Si, 0,020 P, 0,016 S. 10 cm lange Stücke wurden in einem Porzellanrohr im Gasofen erhitzt, dann in der gewünschten Weise behandelt. Von den Enden der Stücke von der Zerreissprobe wurden Scheiben geschnitten, polirt, geätzt und Mikrophotographien davon hergestellt. Das Kleingefüge des Stahles bestand aus 95 Proc. Perlit, 0 Ferrit, 5 Proc. Cementit. Auch eine Erstarrungscurve wurde aufgenommen, der kritische Punkt lag bei 675—680°. Den Einfluss der Hitze auf den Bruch zeigen 10 Mikrophotographien, nach längerer Erhitzung auf steigende Temperaturen (650—1025°) und nachfolgender langsamer Abkühlung. Der Bruch wird immer grobkörniger, zuletzt zeigen sich isometrische Krystalle. Bei Brüchen in den letzten Stadien läuft der Bruch immer längs der Krystallflächen hin. Den Einfluss auf die Zusammensetzung des Kleingefüges zeigen weitere 24 Mikrophotographien. Die Krystalle setzen sich zusammen aus blättrigem Perlit, der durch Cementit zusammengehalten wird. In der Nähe des kritischen Punktes bei 680° C. verschwinden die Krystalle, es tritt eine homogene Masse von körnigem Perlit auf, der bei höherer Temperatur wieder blättrig wird, es entstehen Krystalle, die von Cementit umgeben sind; bei 915° bilden sich grössere Krystallmassen, welche bei 1025° mehr geometrische Form annehmen, die bei 1150° sehr deutlich wird. Mehrere Abbildungen zeigen den Einfluss des Abschreckens. Beim kritischen Punkte abgeschreckt, zeigt das Bild Perlit und Cementit, aber auch etwas Martensit, bei 750° abgeschreckt nur Martensit, bei 1100° erscheint grober Martensit in Krystallen mit Cementit. Den Einfluss des Erhitzens auf die physikalischen Eigenschaften zeigen die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate. Bei dem kritischen Punkte wird die grösste Dehnung und Querschnittsverminderung erhalten, sie nimmt nach beiden Seiten sehr rapid ab. Die Elasticitätsgrenze fällt bis zum kritischen Punkte stark herunter, steigt dann wieder auf, die Reissfestigkeit ebenso, beide erreichen aber nicht mehr den Grad, den sie unterhalb des kritischen Punktes hatten. Daraus folgt, dass ein Stahl, der plötzlichen Zug, Stoss etc. aushalten soll, fertig gemacht und nur angelassen werden soll bei Temperaturen, die bei dem kritischen Punkte liegen; das trifft für alle Stahlsorten zu, die aus Perlit und Cementit bestehen. Hochgekohlter Stahl, beim kritischen Punkte angelassen, zeigt Cementit, vertheilt durch die körnige Perlitmasse. Cementit ist nun brüchig, je grösser also die Perlitkrystalle werden und damit die Cementitschichten stärker, um so mehr schwindet die Dehnung. Der Bruch verläuft an den Grenzen zwischen Cementit und den Perlitkrystallen. Langes Erhitzen auf bestimmte Temperatur hat denselben Erfolg, wie kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur. Der schädliche Einfluss des Ueberhitzens kann grösstentheils wieder beseitigt werden durch längeres Erhitzen bei der richtigen Temperatur. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Richmond Meet. *1901.*) u

Beitrag zum Studium der Behandlung von complexen Erzen. Von Gustave Gin. (Rev. Phys. Chim. *1901.* **5**, 193.)

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