

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 8. März 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 20.)

No. 8. Jahrgang XXVI.

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 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Zur Kenntniss des Perioden-Systems der Elemente.

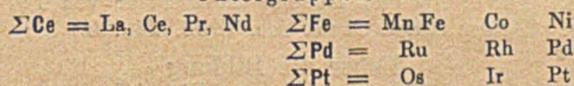
Von Heinrich Biltz.

Bei der Darstellung des Mendelejeff'schen Perioden-Systems im Unterrichte stösst man immer wieder auf Schwierigkeiten, die darauf beruhen, dass es bislang nicht gelungen ist, einem jeden Elemente einen eindeutigen Platz zu geben. Alle diese Schwierigkeiten fallen nun fort, wenn man mit dem bisher stets aufrecht erhaltenen Grundsatz bricht, jeden Platz im Systeme mit nur einem Elemente zu besetzen. Die Berechtigung für eine Zusammenfassung mehrerer Elemente liegt in ihrer nahen Verwandtschaft, die auch in der Lothar Meyer'schen Atomvolumencurve zu Tage tritt. Gruppen chemisch nahestehender Elemente von fast gleichem Atomgewichte sind: 1. Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt; 2. Ruthenium, Rhodium, Palladium; 3. Osmium, Iridium, Platin. Jede dieser Gruppen nimmt nach des Verf. Ansicht im System die Stelle eines Elementes ein: die erste die Stelle des Mangans, die beiden anderen die Stellen der Homologen des Mangans, die bisher nicht besetzt waren. Um diesem Gedanken der Zusammenfassung Ausdruck zu verleihen, benennt man zweckmässig eine solche Gruppe nach dem bestbekanntesten ihrer Elemente, man giebt sie wieder durch das Symbol dieses Elementes mit vorgesetztem Summenzeichen  $\Sigma$ . Die erste der genannten drei Gruppen ist die Eisengruppe  $\Sigma$  Fe, die zweite die Palladiumgruppe  $\Sigma$  Pd, die dritte die Platingruppe  $\Sigma$  Pt. — Verf. bespricht die einschlägigen Verhältnisse bei den verschiedenen Elementen bzw. Gruppen näher, worauf hier nicht eingegangen werden kann, und kommt schliesslich zu folgender einfachen Anordnung des Systems:

Perioden-System der Elemente.

|    |    |    |             |    |    |    |             |             |
|----|----|----|-------------|----|----|----|-------------|-------------|
| He | Li | Be | B           | C  | N  | O  | F           |             |
| Ne | Na | Mg | Al          | Si | P  | S  | Cl          |             |
| Ar | K  | Ca | Sc          | Ti | V  | Cr | $\Sigma$ Fe | Br          |
| X  | Kr | Cu | Zn          | Ga | Ge | As | Se          | $\Sigma$ Pd |
|    | Rb | Sr | Y           | Zr | Nb | Sb | Te          | J           |
|    | Ag | Cd | In          | Sn | Ex |    |             |             |
|    | Cs | Ba | $\Sigma$ Ce | Yb | Ta | W  | $\Sigma$ Pt |             |
|    | Au | Hg | Tl          | Pb | Bi | U  |             |             |
|    |    |    |             | Th |    |    |             |             |

Untergruppen.



Hierbei setzt sich das System aus acht senkrechten Columnen zusammen, von denen die vierte und achte an Stelle einzelner Elemente zum Theil auch Elementengruppen enthält, während die drei ersten und die drei übrigen Columnen nur einzelne Elemente enthalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 562.)  $\beta$

### Ueber Neutralaffinitäten. (Vorläufige Mittheilung.)

Von L. Spiegel.

Aus den Untersuchungen von Baeyer und Villiger erhellt wohl unzweifelhaft, dass Sauerstoff in allen Formen organischer Verbindungen zur Bildung salzartiger Verbindungen mit Säuren, vielfach den Ammoniaksalzen ähnelnd, befähigt ist. Gewisse Abweichungen von diesen veranlassen aber die genannten Autoren, neben der Auffassung jener Verbindungen als Oxoniumsalze (nach der Annahme von Collie und Tickle), auch diejenige als complexe Verbindungen in Betracht zu ziehen. Gemeinsam mit den Verbindungen des 5-werthigen Stickstoffs ist diesen Verbindungen des 4-werthigen Sauerstoffs, dass die 2 letzten Valenzen durch je ein positives und negatives Radical, nicht durch 2 gleichartige abgesättigt werden. Für ein solches Verhalten aber giebt es noch ausserdem eine grosse Reihe anderer Beispiele aus den Gebieten der Doppelsalze und complexen Verbindungen. Die Verbindungen mit 2-werthigem Sauerstoff, 3-werthigem Stickstoff und die anderen hier in Betracht kommenden verhalten sich in chemischer Beziehung viel eher wie Ionen, und es wird sich daher empfehlen, sie gleich diesen als elektrisch geladene Radicale zu betrachten. Nimmt man mit Nernst an, dass die Ionen

Verbindungen von Elementen bzw. Radicalen sind mit positiven oder negativen Elektronen, so muss man berücksichtigen, dass deren Anzahl zunächst nur so weit zur Kenntniss gelangen kann, als sie sich elektrisch in einem bestimmten Sinne äussern. Der Fall ist aber denkbar, dass ausser den so nachweisbaren, gewissermassen activen Elektronen noch andere an das Radical gebunden sind, die, in Paaren von je einem positiven und negativen Elektron sich gegenseitig neutralisirend, nicht die Erscheinungen des Ions hervorrufen. Solche Elektronen können dann auch in Verbindungen, welche nicht Ionen sind, vorhanden sein. Die durch active Elektronen gesättigten Valenzen der Radicale, welche mit den unter gewöhnlichen Umständen hervortretenden identisch sind, nennt Verf. active, jene in den gewöhnlichen Verbindungen nach seiner Annahme paarweise durch entgegengesetzte Elektronen abgesättigten aber Neutralvalenzen. Die Frage, ob das Wasser basische Eigenschaften hat, wird man ebenso gut bejahen oder ebenso gut verneinen können, wie die gleiche Frage für das Ammoniak. Letzteres zeigt sich bei völligem Abschluss von Wasser gegen starke, wie gegen schwache Säuren äusserst indifferent. Nur wenn es mit Ionen in Berührung kommt, vermag es 2 weitere einwerthige Radicale, und zwar solche entgegengesetzter Affinität, aufzunehmen. Aehnlich wie an dem 3-werthigen Stickstoffatom und an dem 2-werthigen Sauerstoffatom kann man sich Neutralaffinitätspaare auch zu anderen Elementaratomten oder Verbindungen vorstellen. An dem 4-werthigen Platin z. B. wären zwei solcher Paare anzunehmen. Der Eintritt negativer Gruppen, z. B. des Chlors, kann bis zur Zahl 4 nur durch Bindung an die 4 activen Valenzen des Platins bzw. der durch diese gebundenen Ammoniak- (oder Wasser- etc.) Gruppen erfolgen. Hierbei bleibt der positive Charakter des Radicals erhalten, und nur die Valenz sinkt mit zunehmender Sättigung bis zur völligen Neutralität. Weiterer Eintritt von Chlor kann jetzt nur an Stelle von positivem Elektron eines Neutralaffinitätspaares, also unter gleichzeitiger Activirung einer negativen Valenz erfolgen und führt demgemäss zur Bildung eines negativen Radicals. So ergiebt dieser Vorgang, an beiden Neutralaffinitätenpaaren durchgeführt, das 2-werthige negative Radical  $\text{PtCl}_6=$ , dessen Verbindungen die Reihe des Kaliumplatinchlorids bilden. Die Annahme der Neutralaffinitäten würde, die bisherige Valenzlehre ergänzend, der von Werner festgestellten „Coordinationszahl“ eine neue Bedeutung geben. Dieselbe wäre demnach die Summe von activen Affinitäten und Neutralaffinitätenpaaren, für das 4-werthige Platin also = 6. Diese Coordinationszahl aber scheint für jedes Element unveränderlich zu sein. Bei dem Uebergange in eine Stufe sogen. höherer Werthigkeit wird für jede hinzukommende active Affinität ein Neutralaffinitätenpaar eingebüsst, wie sich bei der Vergleichung der Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen zeigt. Man kann solchen Valenzwechsel bei Metallen demnach als Entziehung von negativem Elektron beim Uebergang in eine höhere, Anlagerung von solchem beim Uebergang in eine niedrigere Oxydationsstufe betrachten. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 29, 365.)  $\delta$

### Zur Kenntniss

#### der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte.

Von H. Wolf.

Die Leitfähigkeit von Gemischen zweier Elektrolyte ist im Allgemeinen nicht gleich der Summe der Einzelleitfähigkeiten der beiden Componenten. Sie wird zunächst beeinflusst durch die Reibung, die die Ionen jedes der beiden Elektrolyte bei ihrer Wanderung zu überwinden haben, sodann wird der Dissociationsgrad eines gelösten Elektrolyten zurückgedrängt, wenn man grössere Mengen des Lösungsmittels durch einen anderen Elektrolyten ersetzt, und endlich bilden sich, wenn zwei Elektrolyte ohne gemeinsames Ion in Lösung gebracht werden, in der Regel zwei neue Körper neben den alten, wodurch die Dissociation isohydrisch beeinflusst werden kann. Verf. zeigt nun, wie sich der isohydrische Einfluss in Mischungen organischer Säuren mit einem Salze derselben oder einer anderen organischen Säure behufs seiner Elimination berechnen lässt, und weist an einer Reihe von Versuchen, die zu graphischen Darstellungen benutzt werden, den Einfluss der einzelnen die Leitfähigkeit beeinflussenden Momente nach. In vielen Fällen erscheint eine mehr oder weniger quantitative Scheidung der drei verschiedenen Einflüsse durchführbar. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 117.)  $d$

**Ueber Baryumsulfat als Reagens auf colloidale Metalllösungen.**

Von L. Vanino.

Verschiedene Stoffe (Eisen- und Aluminiumhydroxyd, Holzkohle etc.) sind bekanntlich befähigt, in Wasser suspendirte oder gelöste Stoffe den Lösungen zu entziehen und auf sich niederzuschlagen. Ein Reagens nun, welches nur auf Suspensionen wirkt und nicht auf wirkliche Lösungen, haben wir im Schwerspath. Mit diesem Reagens lässt sich in wenigen Secunden der Beweis erbringen, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einem wirklich gelösten Körper oder von einem in der Flüssigkeit feinst vertheilten Körper herrührt. Werden z. B. Lösungen von Gentianin oder Fuchsin mit Baryumsulfat versetzt, so behalten sie ihre Farbe bei; schüttelt man dagegen eine colloidale Goldlösung, nach Zsigmondy hergestellt, die dem Auge als vollkommene Lösung erscheint, mit Schwerspath, so tritt fast sofort Entfärbung ein. Die ursprünglich intensiv rubinroth gefärbte Flüssigkeit wird vollkommen farblos und zeigt keine Goldreaction mehr. Auch andere colloidale Lösungen, wie von Silber oder Schwefelarsen, reagiren prompt gegen Baryumsulfat. Nur ist darauf zu achten, dass man sich eines guten Filters bedient, auf dem sämtliches Baryumsulfat zurückbleibt. Der Vorgang ist ein rein mechanischer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 662.)  $\beta$

Die Stickstoff-Wasserstoff-Gaskette. Von E. Baur. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 305.)

Ueber anorganische Lösungs- und Ionisirungsmittel. Von P. Walden. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 371.)

Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten. Von Carl Fredenhagen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 396.)

Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit. (Antwort an die Herren Bruner und Tolloczko.) Von K. Drucker. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 459.)

**2. Anorganische Chemie.****Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf verschiedene Silicate.**

Von F. W. Clarke und George Steiger.

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> über die Ammoniumchloridreaction haben die Verf. gezeigt, dass verschiedene Silicate sich gegen dieses Reagens sehr verschieden verhalten. Aus Analcim, Leucit, Natrolith und Skolecit erhielten die Verf. neue Salze, in denen das Alkali oder das Calcium des ursprünglichen Minerals durch Ammonium ersetzt war. Andererseits wurde Prehnit praktisch überhaupt nicht angegriffen, während die Pektolithmolekel vollkommen zerstört wurde, wobei viel freie Kieselsäure entstand. In vorliegender Arbeit theilen die Verf. Resultate mit, welche sie bei der Anwendung der genannten Reaction auf einige andere Silicate erhalten haben; sie können zur Stütze der bereits früher von den Verf. ausgesprochenen Schlüsse dienen. Untersucht wurden Stilbit, Heulandit, Chabasit, Thomsonit, Ilvaht, Riebeckit(?), Aegirin, Serpentin, Leuchtenbergit, Phlogopit. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 338.)  $\delta$

**Ueber einige neue Verbindungen des Wismuthtrichlorides und Wismuthtrijodides.**

Von L. Vanino und O. Hauser.

Wismuthchlorid und -jodid bilden bekanntlich mit organischen Basen Verbindungen. Dieselben besitzen, wie die Verf. gezeigt haben, basischen Charakter, da aus ihnen Salze wie  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  darstellbar sind. Diese Verbindungen reagiren nun, wie weitere Versuche erwiesen haben, allgemein gegen Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung theilweise prächtig krystallisirender Salze. Neu dargestellt wurden folgende Verbindungen: Wismuthtrijodpyridinchlorhydrat,  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ , schön rubinrothe Prismen; 2:3-Wismuthtrijodpyridinjodhydrat,  $2 \text{BiJ}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ}$ ; Wismuthjodidchinolinjodhydrat,  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ}$ , rothe Kryställchen; Wismuthjodidchinolinbromhydrat,  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$ , hellorange, seidenglänzende Krystallmasse; ferner die Doppelsalze: 1:2-Wismuthdiäthylanilinchlorid,  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ , grosse, weisse Krystalle; 1:3-Wismuthdiäthylanilinchlorid,  $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ , und 1:2-Wismuthdimethylanilinchlorid,  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ , schön ausgebildete, kleine Prismen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 663.)  $\beta$

**3. Organische Chemie.****Wirkung einiger Oxydirungsmittel auf Acetylen.**

Von A. Baschieri.

Verf. leitete Acetylen in einen kalten Kolben, in welchen er eine alkalische oder angesäuerte Kaliumpermanganatlösung zutropfen liess. Die Permanganatlösung wird sogleich reducirt. Als Oxydationsproducte hat Verf. Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure erkannt. — Chromsäurelösungen, sowohl verdünnt wie concentrirt, sind dagegen unwirksam. — Beim Durchleiten des Acetylen durch in einem Kugelapparate enthaltene rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) ist die Oxydation des Gases und Reduction der Säure zuerst lebhaft. Unter mehreren anderen Producten der Reaction hat Verf. Trinitromethan erkannt. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 461.)  $\xi$

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 94, 130.**Ueber das Amid der Acetessigsäure.**

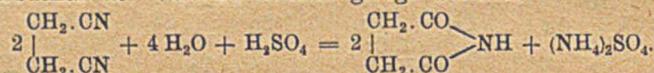
Von L. Claisen und K. Meyer.

Das Amid der Acetessigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , lässt sich ziemlich leicht erhalten aus Acetessigester durch längeres (mehrwöchentliches) Zusammenstehen mit wässrigem, ca. 10-proc. Ammoniak. Durch Trennen der klaren wässrigen Lösung von dem ungelöst gebliebenen Oele, Ausschütteln mit Aether und Eindampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit im Vacuum auf dem Wasserbade gewinnt man einen dicklichen Sirup, welcher über Schwefelsäure langsam zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrt; Ausbeute 30—40 Proc. vom Gewicht des angewendeten Acetessigesters. Die abgepressten, rein weissen Krystalle des Acetessigsäureamides schmelzen bei 50°, sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ammoniakalisches Kupfervitriol scheidet aus der wässrigen Lösung des Amides allmählich ein schön krystallinisches grünes Kupfersalz von der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu}$  ab. Gut krystallisirende Derivate sind das Phenylhydrazon (Schmp. 128°) und die Benzolazoverbindung (gelbe Kryställchen vom Schmp. 151°). Das Phenylhydrazon verliert in Berührung mit Mineralsäuren rasch Ammoniak und geht in (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon über. Das Acetessigsäureamid ist nicht destillirbar; beim Erhitzen condensirt es sich zu 2 Molekeln unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer krystallinischen Substanz  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , welche als das Amid der Lutidoncarbonsäure von Nieme und v. Pechmann betrachtet werden muss. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 583.)  $\beta$

**Ueber die Darstellung der Imide der Bernsteinsäure und der Glutarsäure durch partielle Hydratisirung der entsprechenden Nitrile.**

Von Marston Taylor Bogert und David C. Eccles.

Die Hydratisirung des Aethylencyanids ist bekannt und verläuft verschieden, je nachdem starke Mineralsäure zugegen ist oder nicht. Für die Ueberführung des Nitrils in die Säure sind wenigstens 4 Mol. Wasser nothwendig. Die Addition von genau 2 Mol. Wasser an 1 Mol. des Nitrils erfordert die Einhaltung besonderer Erhitzungs- und Druckbedingungen, sowie genau 1 Aequivalent starke Mineralsäure. Dann erhält man aus dem Nitril das Imid.  $\beta$ -Cyanpropionsäure lagert sich in das Imid um, Succinamid verliert Ammoniak unter Bildung des Imids, Succinaminsäure giebt denselben Körper in Folge des Verlustes von Wasser, und ferner entsteht Succinimid, wenn Bernsteinsäure und ihr Nitril im zugeschmolzenen Rohre zusammen erhitzt werden. Die Umsetzung zum Imid geht bei ganz verschiedenen Temperaturen vor sich. Die Entstehung des Imids aus Bernsteinsäure und ihrem Nitril oder aus Succinamid verlangt eine Temperatur von 200° oder darüber, während Succinaminsäure ihr Wasser wahrscheinlich bei viel niedrigerer Temperatur verliert;  $\beta$ -Cyanpropionsäure lagert sich bei noch niedrigerer Temperatur in das Imid um. Folgende Gleichung war den Versuchen der Verf. zu Grunde gelegt worden:



Die beste Temperatur für die Entstehung des Succinimids liegt bei 165—175°, und es ist erforderlich, ca. 2 Tage lang bei dieser Temperatur zu erhitzen. Für Glutarimid ist eine Temperatur von 180—200° am günstigsten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 20.)  $\gamma$

**Ueber die Bildung von Milchsäure aus Pentosen durch Einwirkung von Aetzkali.**

Von K. Katsuyama.

Araki hatte in einem einzigen Versuche beim Erhitzen von Arabinose mit Natronlauge festgestellt, dass diese Pentose sich unter Bildung von Ameisensäure und Milchsäure zersetzt. Zwecks Nachprüfung dieses Versuches hat Verf. sowohl *l*-Arabinose als auch Xylose in wässriger Lösung mit Aetzkali erhitzt und in beiden Fällen als Zersetzungsproduct Gährungsmilchsäure (als Zinksalz isolirt) erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 669.)  $\beta$

**Ueber Kresylpurpurate.****(II. Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenole.)**

Von W. Borsche und U. Locatelli.

Nachdem vor einiger Zeit<sup>2)</sup> das bei der Einwirkung von Cyankalium auf 2,4-Dinitrophenol entstehende Kaliummetapurpurat näher besprochen worden war, welchem wahrscheinlich die Constitution eines Nitroso-nitrooxybenzonitralkaliums,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{OK})(\text{CN}) + 2 \text{H}_2\text{O}$  zukommt, werden in vorliegender Arbeit die Resultate mitgetheilt, welche einige Homologe des 2,4-Dinitrophenols, nämlich Dinitro-*o*-kresol und Dinitro-*p*-kresol bei Behandlung mit Cyankalium ergeben haben. Dinitro-*o*-kresol lieferte hierbei ein Kaliumsalz, das äusserlich dem Kaliummetapurpurat sehr ähnlich war; es lag das nächst höhere Homologe dieser Substanz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$ , vor. Der Körper liess sich leicht zum Kaliumsalz eines Dinitrooxytolunitrils,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$ , oxydiren. — Das Dinitro-*p*-kresol reagirte mit Cyankalium derart, dass gleich 2 Cyan-

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 338.

gruppen in die Molekel aufgenommen wurden. Das Reactionsproduct besass die Zusammensetzung  $C_9H_7O_5N_4K$ . Aus dem Verhalten des Dinitro-*p*-kresols gegen Cyankalium geht hervor, dass bei der Purpuratbildung nicht nur die durch Nitrogruppen di-*o*-substituirt Kernwasserstoffatome durch Cyan ersetzt werden, wie im *m*-Dinitrobenzol, vielmehr werden bei der Einwirkung von KCN auf Polynitrophenole anscheinend alle diejenigen Wasserstoffatome gegen das Radical der Blausäure ausgetauscht, die sich in ortho-Stellung zu einer Nitrogruppe befinden, wenn diese Nitrogruppe selbst einem Hydroxyl benachbart ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 569.)  $\beta$

#### Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin.

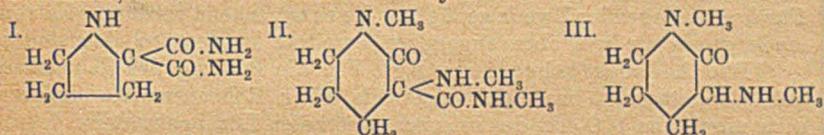
Von J. Mai.

Auf Veranlassung des Verf. haben R. Kahn und W. Heimann das dem Dimethylanilin so nahe verwandte Methylphenylglycin  $C_6H_5.N(CH_3)(CH_2.COOH)$  mit verschiedenen Diazoverbindungen combinirt und dabei zum Theil wohl charakterisirte Farbstoffe erhalten, die sich in Folge der anwesenden Carboxylgruppe durch grössere Wasserlöslichkeit und Seifenectheit von denjenigen unterscheiden, welche aus dem Dimethylanilin gewonnen werden. Näher besprochen werden die Reactionen von Methylphenylglycin mit Diazobenzolchlorid, *p*-Diazobenzolsulfosäure, *m*-Diazobenzolsulfosäure, *p*-Diazobenzoësäure, Tetrazodiphenylchlorid; weiter wurden die analogen Abkömmlinge des Phenylglycins,  $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$ , dargestellt und näher untersucht. Die Methode von Hausdörfer zur Darstellung von Phenylglycin änderten die Verf. in der Weise ab, dass die Mischung von Chloroessigsäure, Anilin und Natriumacetat nicht 30—40 Min., sondern nur 25 Min., nicht länger, erhitzt wurde. Weiter wird nicht, wie Hausdörfer angiebt, zur schliesslichen Fällung des Phenylglycins die salzsaure Lösung mit Ammoniak neutralisirt; vielmehr wird nur so viel Ammoniak hinzugegeben, bis eine leichte, in der ganzen Flüssigkeit suspendirte, bleibende Trübung entstanden ist. Innerhalb weniger Minuten verdichtet sich dieselbe beim Reiben zu Krystallen, die regenartig zu Boden fallen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 576.)  $\beta$

#### Ueber eine Bildung des Pyrrolidinringes.

Von Richard Willstätter und Friedrich Ettlinger.

Aus dem Dibrompropylmalonester entsteht durch Einwirkung von Ammoniak ein Diamid (I), welches bei der Hydrolyse 2 Mol. Ammoniak verliert und unter Abspaltung von Kohlensäure in  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure übergeht. Dagegen liefert der bromirte Ester mit Methylamin ein analog zusammengesetztes, aber anders constituirtes Methylamid (II), das beim Verseifen mit Baryt nur 1 Mol. Methylamin abspaltet. Dabei erhält man 1,4-Dimethyldiaminoveriersäure oder richtiger ihr inneres Anhydrid (III), das in Form prächtig krystallisirender Salze, des Platinates, Aurates und Pikrates analysirt wurde.



Ganz anders verläuft aber die Verseifung mit Salzsäure. Bei 4-stünd. Erhitzen des Methylamides mit conc. Salzsäure im Rohre auf 120—130° erhielten die Verf. glatt das Chlorhydrat der *N*-Methylpyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure oder Hygrinsäure. Dadurch wird dieses Alkaloidabbauprodukt leicht zugänglich. Die Umwandlung der Dimethylaminoveriersäure in das Pyrrolidinderivat findet übrigens schon beim Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler statt, allerdings langsamer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 620.)  $\beta$

#### Bemerkung über farbige Alkaloide.

Von N. A. Orlow.

Bisher wurden zu den farbigen Alkaloiden nur Berberin und Harmalin gerechnet. Chelerythrin und Sanguinarin sind farblos, obgleich sie gefärbte Salze geben. Zur Darstellung des Chelerythrins verfuhr Verf. derart, dass er das Salz desselben mit schwacher Aetznatronlösung fällte und den Niederschlag mit sehr verdünntem Ammoniak auf dem Filter auswusch, um es vor der Einwirkung der Kohlensäure der Luft zu schützen, darauf im Exsiccator über Natronkalk trocknete und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrte. Bei jeder Krystallisation des Chelerythrins wird eine gelbe Färbung bemerkt. Da die Lösungen der Harmalinsalze, ähnlich wie die der Chelerythrinsalze, fluoresciren, wurde die mögliche Analogie der Basen auf ihr Verhalten gegen Säuren studirt. Nach O. Fischer ist das reine krystallinische Harmalin farblos, nur in grösseren Schichten hat es die Farbe von Honig. Verf. findet dagegen, dass aus dem Harmalinum purum der Fabrik Schuchardt nur schwierig ein farbloses Präparat zu erhalten ist. Die Anwendung von Thierkohle zum Entfärben ist wenig erfolgreich, da beim Umkrystallisiren aus Alkohol das Harmalin sandfarben erhalten wird. Um ein farbloses krystallinisches Präparat zu erhalten, führt Verf. das Harmalin in das salzsaure Salz über, fällt mit Ammoniak theilweise und filtrirt den Niederschlag ab. Das Filtrat wird nun mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt, dre Niederschlag in Salzsäure gelöst, aus heissem Wasser krystallisirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. In heissem Wasser gelöst,

wird es nun mit Ammoniak gefällt. Es ist somit nur das Berberin ein gefärbtes Alkaloid, während das Harmalin, Chelerythrin und Sanguinarin farblos sind, wohl aber farbige Salze geben. Die Salze des Harmalins sind citronengelb, die des Chelerythrins eigelb und die des Sanguinarins roth-gelb. (Farmaz. Journ. 1902. 41, 23.)  $\alpha$

#### Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Alkaloide.

Von E. Springer.

Verf. verglich die Einwirkung des Caro'schen Reagens (Lösung von Ammoniumpersulfat in Schwefelsäure) mit der einer Mischung von Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure auf eine Reihe von Alkaloiden. Im Allgemeinen scheint dem Caro'schen Reagens eine energischere Oxydationsfähigkeit zuzukommen, als dem letztgenannten Reagens. Jedoch sind die beiden Lösungen zur Unterscheidung der einzelnen Alkaloide nicht geeignet. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 157.)  $\beta$

Zur Kenntniss der Disulfone. VIII. Weitere Mittheilungen über Mercaptol- und Sulfonbildung der Diketone. Von Theodor Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 493.)

Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Benzoin. Von Theodor Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 506.)

Ueber die Bromtrimethylbernsteinsäure und das  $\beta$ -Lacton der Trimethyläpfelsäure. (Vorläufige Mittheil.) Von Gust. Komppa. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 534.)

Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren. Von Wilh. Wislicenus und W. Stoeber. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 539.)

Ueber die Constitution des Phenylurazols. Von S. F. Acrec. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 553.)

Ueber Betaïne. Von Richard Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 584.)

Zur Kenntniss der Nitro- und Amidoderivate der Xylole. Von E. Noeltling und G. Thesmar. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 628.)

Ueber die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure. Von Alfred Ekbohm. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>3)</sup> Mittheilung erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 651.)

Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazobenzolhydrat. Von Alfred Ekbohm. Ist gleichfalls schon besprochen<sup>4)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 656.)

## 4. Analytische Chemie.

### Die Bestimmung der Persulfate.

Von Charles A. Peters und Seth E. Moody.

Die Verf. haben die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Persulfate nachgeprüft, so die Methode von Le Blanc und Eckardt, die Methode von Grützner, diejenige von Mondolfo, die Methode von Namias, die Arseniat-Jodid-Methode. Die Resultate, die erhalten wurden nach den von Mondolfo und Namias vorgeschlagenen Verfahren, welche beide darauf beruhen, dass aus Jodkalium Jod frei gemacht und dann mit Thiosulfat bestimmt wird, sind thatsächlich identisch und niedriger als die nach den anderen drei Methoden erhaltenen Werthe. Die nach den Verfahren von Le Blanc und Eckardt (Reduction des Persulfates durch Ferrosalz) und von Grützner (Reductionsagens: arsenige Säure), sowie die nach der Arseniat-Jodid-Methode erhaltenen Resultate stimmen alle mit einander überein und sind höher als die Werthe von Namias und Mondolfo. Die Methode von Le Blanc und Eckardt ist einfach, schnell und genau. Die Methode von Grützner hat den Vortheil, dass man die gewöhnliche Arsenitlösung bei derselben verwenden kann; ihre Anwendung erfordert aber eine Correction. Die Methode von Mondolfo ist einfach und ziemlich schnell ausführbar; man erzielt mit derselben aber leicht zu niedrige Resultate. Die Methode von Namias dauert längere Zeit, weil die einzelnen Versuche 10—12 Std. stehen müssen; die Resultate sind ebenso wie nach der Methode von Mondolfo niedriger als die nach anderen Methoden erhaltenen Werthe. Die zur Controle angewendete Arseniat-Jodid-Methode ist genau, aber weniger einfach, als die älteren Verfahren. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 29, 326.)  $\delta$

### Die Bestimmung der Molybdänsäure nach ihrer Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Von F. A. Gooch und O. S. Pulman jr.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure verfahren die Verf. folgendermassen: Es wurden 0,3—0,5 g Molybdat zusammen mit wenigstens 20 ccm Salzsäure vom spec. Gewichte 1,20 und mit 0,2—0,6 g Jodkalium — je nach der Menge des angewandten Molybdates — in einen Kolben von 150 ccm Inhalt gebracht, der durch ein in den Hals hineingehängtes Kugelrohr lose verschlossen war. Die Lösung wurde so lange gekocht, bis das ursprüngliche Volumen von 40—60 ccm genau auf 25 ccm reducirt war, was an einer Marke abgelesen werden konnte. Der Rückstand wurde darauf sofort auf 125 ccm verdünnt, abgekühlt und in eine Drechsel'sche Waschflasche gebracht, die mit grossem Glasstopfen und dem üblichen Einlass und Auslass versehen war. An

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 339.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 340.

das Einlassrohr war ein Hahntrichter angeschmolzen, der zur langsamen Einführung der Reagentien diente; das Auslassrohr war mit einer Will-Varrentrapp'schen Kugelhöhre versehen, die mit Jodkaliumlösung gefüllt war, um bei der folgenden Neutralisation etwa mechanisch mitgerissenes Jod aufzunehmen. Es wurden durch den Scheidetrichter ungefähr 0,5 g Mangansulfat eingeführt; sodann wurde aus einer Bürette so lange von einer annähernd  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die Lösung die charakteristische Farbe desselben annahm (natürlich wurde die Menge des Permanganates festgestellt). Hierauf liessen die Verf. aus einer Bürette in die Lösung eine dem verwendeten Permanganat etwa äquivalente Menge titrirter Arsenitlösung einfließen. Versuche hatten nämlich gezeigt, dass diese Quantität Arsenit hinreichte, um in der sauren Lösung vollständig die Jodsäure, das Permanganat, die höheren Oxyde des Mangans und fast alles freie Jod zu reduciren; der Rest des letzteren wurde sogleich nach der folgenden Neutralisation fortgenommen. Auch das Volumen der zugesetzten Arsenitlösung wurde notirt. Hierauf liessen die Verf. in die Flasche eine Lösung von 3 g Weinsäure hineinfließen, und sodann neutralisirten sie die freie Säure mit Kaliumbicarbonat. Zum Schlusse wurde die am Stopfen und an den Glasrohren anhaftende Flüssigkeit in die Flasche gespült, der Inhalt des Kugelrohres wurde gleichfalls hineingegossen, und nun erfolgte die Titration des überschüssigen Arsenites mit einer Jodlösung unter Zusatz von Stärke als Indicator. — Man erhält mit dem beschriebenen Verfahren sehr rasch das Resultat, und man kann deswegen mehrere Bestimmungen neben einander ausführen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 29, 353.)  $\delta$

#### Nachweis und Bestimmung kleiner Gold- und Silbermengen.

Von Luther Wagoner.

Verf. beschäftigte sich damit, ganz kleine Gold- und Silbermengen in anstehendem Gestein, in Seewasser etc. zu bestimmen; seine Methode beruht in der Hauptsache darauf, dass man ohne weitere Flussmittel ganz reines Blei, Löthrohrmethoden, Cyanidlaugerei benutzt und das erhaltene Metallkorn unter dem Mikroskope misst. Zur Herstellung möglichst reinen Bleies schlägt Verf. vor, Bleiacetatlösung zu elektrolysiren und die zuerst ausgeschiedenen silberreicheren Partien von dem anderen Blei zu trennen. Er fand, dass alle beim Einschmelzen und beim Abtreiben gebrauchten Flussmittel, mit Ausnahme von Borsäure, den Silbergehalt erhöhten; selbst eine chemisch reine Soda soll 3 g Ag pro 1 t enthalten haben. Die Messung der Metallkörner geschah mit einem Mikroskop von 40–60-facher Vergrößerung, mit einer geätzten Scala im Ocular, welche denselben Zweck hat wie die Elfenbeinscala bei den quantitativen Löthrohrproben. Es lassen sich Ablesungen bis zu 0,001 mm machen. Zur besseren Messung der Körner klemmt Verf. dieselben zwischen eine zusammengebogene Uhrfeder, die an der betreffenden Stelle innen polirt ist, ein. Da das geschmolzene Gold- oder Silberkorn keine Kugel bildet, so stellt er eine Formel zur Berechnung des Gewichtes aus dem gemessenen Durchmesser auf. Ein Scalentheil (0,02 mm) = 0,00007598 g Gold oder 0,00004213 g Silber. Die Knochenaschen-Cupellen müssen mit der Lupe auf Sprünge geprüft werden. Der Bleisatz beträgt nicht mehr als 8–10 mg. Man misst zunächst die Grösse des Gold-Silber-Kornes als Silber, die Scheidung erfolgt auf weissen Porzellanscherben; man bringt mit einer Nadel das Korn in einen Wassertropfen und berührt dasselbe, falls es für die Beobachtung zu klein ist, mit einer mit Natriumamalgam benetzten Nadelspitze, setzt dann vorsichtig Salpetersäure zu und erwärmt, bis das Silber gelöst ist. Das Gold wird mit 2–3 mg Blei zu einem Korn verschmolzen und gemessen. Verf. bespricht noch den wahrscheinlichen Fehler der Methode, den Cupellationsverlust und die Cyanidlaugerei-Versuche. Bei Versuchen mit Seewasser giebt Ausfällung mit Chlorbaryum nur einen Theil der Edelmetalle, ebenso das Verdampfen zur Trockne und Glühen, die höchsten Resultate erhält man beim Eindampfen des Seewassers mit Blei und Schmelzen auf Kohle, der Goldgehalt wird constant gefunden, der Silbergehalt schwankt etwas dabei. Verf. theilt zum Schluss seine bei Untersuchung aller möglichen Gesteine erhaltenen Resultate mit. (*Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mex. Meet.*)  $u$

#### Ueber die Bestimmung sehr kleiner Mengen Traubenzucker mit Fehling'scher Kupferlösung.

Von E. Reale.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Kupferlösung, besonders wenn die Menge des Traubenzuckers sehr klein ist, ist das sich niederschlagende Kupferoxydul so fein vertheilt, dass es durch jedes Filter hindurchgeht und es unmöglich wird, dasselbe zu sammeln. Um die Poren der gewöhnlichen Filter zu verkleinern, wendet Verf. folgendes Verfahren an. Das Filter wird in einem mit Hahn versehenen Trichter mit einer Schwefelammoniumlösung bedeckt und aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) der Schwefel niedergeschlagen. Nach einer kurzen Ruhe (5 Min.) öffnet man den Hahn und lässt die Flüssigkeit ab. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser erhält man ein Filter, welches sich gegen Kupferoxydul als ganz undurchdringlich erweist. Selbstverständlich kann dieses Verfahren auch in anderen ähnlichen Fällen benutzt werden. (*Gazz. chim. ital.* 1901. 31, 2. Vol., 452.)  $\xi$

#### Ueber Raffinosebestimmung.

Von Reinhardt.

Durch besondere Versuche wurde endgültig die erst nur zufällig beobachtete Thatsache festgestellt, dass Knochenkohle, viel mehr aber noch Blutkohle, neben der Invertzucker absorbirenden Wirkung, noch eine andere besitzt, nämlich Erhöhung der Linksdrehung invertirter Raffinose-Lösungen, die anscheinend auf Absorption von Melibiose beruht. Es kommen also zwei gleichzeitige Erscheinungen in Frage, Verminderung der Linksdrehung des Invertzuckers und Vermehrung jener der invertirten Raffinose, die sich derart beeinflussen, dass im Allgemeinen bei weniger als 2,5 Proc. Raffinosegehalt zu wenig Zucker und zu viel Raffinose gefunden wird und bei mehr als 2,5 Proc. das Umgekehrte eintritt (in Restmelassen kann der Fehler + 0,9 Proc. Raffinose und – 1,60 Proc. Zucker betragen). Die Anwendung von Blutkohle ist also durchaus, die von Knochenkohle nach Möglichkeit zu vermeiden. (*Ztschr. Zuckerind.* 1902. 52, 114.)  $\lambda$

#### Vorschrift

#### der in der deutschen Zuckerindustrie thätigen Handels-Chemiker für die Alkalitätsbestimmung der Rohzucker-Erstproducte.

Nach eingehender Verhandlung über die bisher beobachteten Differenzen und auf Grund gemeinsamer praktischer Versuche wurden folgende Vorschriften vereinbart: Zur Ausführung der Alkalitätsbestimmung benöthigt man folgende Flüssigkeiten: 1. Eine concentrirte Phenolphthaleinlösung. Sie wird hergestellt durch Lösen käuflichen Phenolphthaleins in 90-proc. Alkohol, und zwar im Verhältniss 1:30. Bei der Untersuchung sollen von dieser Lösung auf je 100 ccm Flüssigkeit 2 Tropfen genommen werden. Das käufliche Phenolphthalein ist mehr oder weniger sauer reagirend, worauf jedoch keinerlei Rücksicht genommen wird. Die Phenolphthaleinlösung wird nicht neutral oder schwach alkalisch gemacht. — 2. Das Lösungswasser. Zu seiner Bereitung wird eine grössere Menge frisch ausgekochten destillirten Wassers mit  $\frac{1}{2000}$  seines Volumens an Phenolphthaleinlösung (also z. B. 10 l Wasser mit 5 ccm der Phenolphthaleinlösung) versetzt und darauf mit Natronlauge so stark alkalisch gemacht, bis eine anhaltende deutliche Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt. Da diese Rothfärbung nach 1 bis 2 Tagen wieder verschwindet, soll man immer nur eine für einen solchen Zeitraum ausreichende Menge des Lösungswassers herstellen. Dasselbe muss jedoch immer mehrere Stunden vor dem Gebrauch bereitet worden sein. — 3. Die Probesäure. Die Probesäure wird so eingestellt, dass 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Man stellt die Lösung mit genügender Genauigkeit her, indem man 36 ccm  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure mit Wasser bis zu einem Volumen von 10 l verdünnt. — 4. Die Probelaugung. Als Probelaugung dient Natronlauge, die derartig verdünnt ist, dass, wie bei der Schwefelsäure, 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Für den vorliegenden Zweck genügt es, die entsprechend verdünnte Natronlauge gegen die wie oben angegeben bereitete Probesäure einzustellen.

Die Alkalitätsbestimmung. Für die Prüfung des Rohzuckers auf Alkalität wägt man sich einerseits 10 g Rohzucker ab, andererseits misst man 100 ccm des schwach gerötheten Lösungswassers, dessen Bereitung unter 2. beschrieben wurde, ab und neutralisirt es in einer weissen Porzellanschale zunächst möglichst genau bis zur Farblosigkeit mit der unter 3. beschriebenen Probesäure. Darauf setzt man so viel von der Probelaugung hinzu, dass die Flüssigkeit wiederum schwach gefärbt erscheint. Die Färbung soll jedoch nur so stark sein, dass sie durch Zusatz von 1 ccm der Probesäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann. Nunmehr werden ohne Verzug die bereits vorher abgewogenen 10 g Rohzucker in der Flüssigkeit aufgelöst. Bleibt die Rothfärbung des Wassers beim Lösen des Zuckers bestehen, oder wird sie stärker, so ist der Zucker alkalisch, verschwindet sie, so ist er sauer. In Zweifelsfällen überzeugt man sich durch Titriren mit Probesäure oder Probelaugung, nach welcher Richtung der Farbenumschlag eintritt. Bei dunklen Zuckern genügen in der Regel 100 ccm des Lösungswassers nicht, es muss vielmehr so viel Wasser verwendet werden, bis die Zuckerlösung hell genug erscheint, um die Titration ausführen zu können. Schliesslich sei ausdrücklich bemerkt, dass bei Anwendung dieser Methode die neutralen Zucker mit zu den alkalischen gerechnet werden. (*D. Zuckerind.* 1902. 26, 352.)  $\lambda$

#### Alkalitätsbestimmung im Rohzucker.

Von Lauterbach.

Verf. ist Anhänger der Phenolphthalein-Methode, glaubt aber, dass die Ergebnisse nur dann zuverlässige und übereinstimmende sein werden, wenn das vorherige Erhitzen der Lösungen vorgeschrieben wird, um die Bicarbonate zu zersetzen, deren Kohlensäure bei der jetzigen Methode störend wirkt und den Zucker sauer erscheinen lässt. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 353.)  $\lambda$

#### Drehungsvermögen des Rohzuckers.

Von Schönrock.

Verf. bespricht nochmals die Erwiderungen Pellat's auf seine Kritik und weist sie als ganz unzureichend und theilweise auch auf irrthümlichen Voraussetzungen beruhend nach. (*Ztschr. Zuckerind.* 1902. 52, 103.)  $\lambda$

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure.

Von A. Hebebrand.

Verhältnissmässig rasch und genau lässt sich die Borsäure colorimetrisch mit einer Lösung von Curcumin bestimmen, vorausgesetzt, dass in alkoholischer und stark saurer Lösung gearbeitet wird. Bei der Ausführung macht man die aus einem Nahrungsmittel erhaltene Borsäurelösung mit Soda schwach alkalisch, dampft dieselbe in einer Schale zur Trockene ein und verascht. Die kohlenfreie Asche wird mit 5 ccm verdünnter Salzsäure (1:10) aufgenommen, der Rückstand in der Schale mit 15 ccm Alkohol nachgespült und die so erhaltene alkoholische Borsäurelösung mit 15 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. versetzt. Nachdem man die saure Lösung mit Wasser abgekühlt hat, fügt man genau 0,2 ccm einer 0,1-proc. Curcuminlösung hinzu und vergleicht nach Verlauf von 1/2 Std. den Farbenton der Flüssigkeit mit dem einer unter genau denselben Bedingungen hergestellten Borsäurelösung von bekanntem Gehalt. Als Vergleichsflüssigkeit verwendet Verf. verschiedene Mengen einer 1-proc. Borsäurelösung. Ist der zu prüfende Körper frei von Borsäure, so giebt der entsprechend hergestellte Auszug mit Curcumin eine grünlich-gelbe Färbung; enthält die Lösung dagegen nur 0,1 mg Borsäure, so tritt eine schwach bräunliche Färbung ein, während man bei Gegenwart von 10 mg Borsäure eine schöne rosaroth Färbung erhält. Etwa in der zu untersuchenden alkoholischen salzsauren Lösung vorhandenes Chlornatrium, sowie andere Salze setzen sich bald ab und stören die Reaction nicht. Die mit Borsäure und Curcumin erhaltene Färbung ist nicht besonders beständig und wird bei längerem Stehen blasser, um schliesslich ganz zu verschwinden. Man muss daher die zum Vergleiche der Färbung dienenden Mischungen stets frisch bereiten. In der Margarine wurden 0,01—0,1 Proc. Borsäure gefunden, und es empfiehlt sich daher in diesem Falle, Controllösungen mit 0,2—1,2 ccm der 1-proc. Borsäurelösung in Abstufungen von je 0,2 ccm herzustellen. Aus der Margarine wurde die Borsäure durch 3-maliges Ausschütteln von 20 g des geschmolzenen Fettes mit heissem Wasser und Auffüllen der wässrigen Lösung auf 300 ccm isolirt. Von dem Filtrat wurden 150 ccm nach Zusatz von Sodalösung eingedampft. Auch besseren, wenig leimgebende Substanzen enthaltenden Wurstwaren lässt sich die Borsäure mit heissem Wasser entziehen, bei billigeren Sorten verwendet man dagegen zur Extraction vorthellhaft eine Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser, und zwar werden 20 g der zerriebenen Wurstprobe 1/2 Std. lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit 100 ccm verdünntem Alkohol erhitzt; alsdann filtrirt man die Lösung ab, kocht die Wurstmasse noch 2 Mal mit Alkohol aus und wäscht schliesslich den Filtrerrückstand mit heissem Alkohol aus. Von der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung wird ein aliquoter Theil in der bei Margarine angegebenen Weise weiter behandelt. Ein Verlust an Borsäure in Folge Esterbildung wurde in keinem Falle beobachtet, trotzdem empfiehlt Verf., das alkalisch gemachte Filtrat vor dem Eindampfen kurze Zeit am Rückflusskühler zu erhitzen. Auf Borsäure zu prüfende Milch wird zweckmässig schwach alkalisch gemacht und direct eingedampft und verascht. (Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussmittel 1902. 5, 55.) st

Bericht der Commission zum Nachweise und zur annähernden Bestimmung sehr kleiner Mengen Arsen in Bier, Braumaterialien, Nahrungsmitteln und Brennstoffen.

Die im März 1901 ernannte vereinigte Commission der Society of Chemical Industry und der Society of Public Analysts veröffentlicht ihren Bericht. Nach Prüfung verschiedener Methoden hat sie sich für das Verfahren von Marsh-Berzelius entschieden. Zunächst werden die an die erforderlichen Reagentien zu stellenden Anforderungen näher besprochen. Die als „rein“ gekaufte Salzsäure ist nur höchst selten frei von Arsen. Sie soll daher mit destillirtem Wasser bis zum spec. Gew. 1,10 verdünnt, mit Brom (5 ccm auf 1 l) und schwefliger Säure behandelt, mindestens 12 Std. stehen gelassen und dann gekocht werden, bis etwa 1/6 verdampft ist. Schwefelsäure ist schon eher arsenfrei im Handel erhältlich. Falls dies nicht möglich ist, setzt man zu 1/2 l Schwefelsäure „pur. pro analysi“ einige Gramm Natriumchlorid und destillirt das Gemisch, wobei die ersten ca. 50 ccm verworfen werden. Salpetersäure kann gewöhnlich arsenfrei erhalten werden, die destillierte Säure wird verwendet. Die gereinigten Säuren sollen nicht lange aufbewahrt werden (möglichst nur in Flaschen aus Jenaer Glas). Zink ist arsenfrei im Handel. Durch Umschmelzen und Giessen in Wasser wird es am besten von Neuem granulirt. (Nach Allen ist es vorthellhaft, sowohl für die regelmässige Entwicklung des Wasserstoffs, als auch für die Erzeugung gleichförmiger braun gefärbter Spiegel, dass das Zink eine Spur Eisen enthält.) Auch für Aetzkalk und Calciumchlorid werden Reinheitsanforderungen gestellt. Sodann wird der zu verwendende Apparat in allen Einzelheiten näher beschrieben und schliesslich das Verfahren selbst, sowie die Zerstörung der organischen Substanz (sowohl durch Salpeter- und Schwefelsäure, als auch durch Kalk oder Magnesia) eingehend besprochen. Nach Angabe der Commission ist das vorgeschlagene Verfahren so scharf, dass bei Mengen von 20 g

(oder 20 ccm) noch die Anwesenheit von 0,000015 Proc. (oder 1:7000000) Arsen trioxyd angezeigt wird. (The Analyst 1902. 27, 48; Chem. Trade Journ. 1902. 30, 177.)

In anderen Ländern, in denen die Arsenfrage auch actuell ist, z. B. in Schweden, kann man sich anscheinend nicht so schnell für die altbewährte Methode Marsh-Berzelius entscheiden<sup>β</sup>.

Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1900 aus den preussischen Weinbaugebieten.

Von K. Windisch.

| Weinbaugebiet:              |                              | A. Moste.                         |                              | B. Weine.                  |                              | Rothweine.                  |                              |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Zahl d. untersucht. Proben: | Spec. Gewicht                | Rheingau.                         | Nabe.                        | Alkohol. Extract.          | Äsche.                       | Alkohol.                    | Äsche.                       |
| 17                          | { Max. 1,034<br>Min. 0,9952  | 12                                | { Max. 1,1035<br>Min. 1,0750 | 5,33 <sup>1)</sup><br>2,48 | 0,3630<br>0,154              | 10,59 <sup>1)</sup><br>6,98 | 0,3630<br>0,154              |
| 9                           | { Max. 0,9996<br>Min. 0,9936 | 6                                 | { Max. 1,0921<br>Min. 1,0550 | 9,78<br>7,35               | 0,204<br>0,139 <sup>2)</sup> | 9,78<br>7,35                | 0,204<br>0,139 <sup>2)</sup> |
| 9                           | { Max. 1,0038<br>Min. 0,9924 | 7                                 | { Max. 1,035<br>Min. 0,996   | 9,72<br>5,76               | 0,204<br>0,142               | 9,72<br>5,76                | 0,204<br>0,142               |
| 1                           | 0,9922                       | 8                                 | { Max. 1,035<br>Min. 0,996   | 8,27                       | 0,133 <sup>3)</sup>          | 8,27                        | 0,133 <sup>3)</sup>          |
| 6                           | { Max. 0,9996<br>Min. 0,9960 | Aus verschiedenen Weinbaugebieten |                              | 9,60<br>7,35               | 0,3350<br>0,247              | 9,60<br>7,35                | 0,3350<br>0,247              |

Die Säureabnahme der untersuchten Weine während der Gärung und Lagerung bis zum ersten Abstiche betrug bei den Weissweinen 5,1 bis 48,4 Proc., bei den Rothweinen 31,2 bis 67,2 Proc. Sämmtliche Weissweine aus dem Gebiete der Mosel und deren Nebenflüsse enthielten freie Weinsäure. Bei den Rheingauer Weissweinen wurde ein ausserordentlich hohes Alkohol-Glycerinverhältniss beobachtet, welches in mehreren Fällen über 100:14 hinausgeht. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 49.) st

Ueber Butteröl.

Von K. Utz.

Unter der Bezeichnung „Butteröl“ wurde in Würzburg vor Weihnachten ein Fett behufs Verwendung bei Weihnachtsbäckereien angeboten; das Pfund sollte 40 Pf kosten. Dieses „Butteröl“ bestand lediglich aus Baumwollsamöel. Letzteres Oel, wie auch Erdnussöl und Gemische werden anscheinend jetzt öfter von Amerika unter Namen importirt, welche beim Publicum eine Täuschung hervorzurufen geeignet sind. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 48.) β

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kartoffelmehles in Hefe.

Von A. Hebebrand.

Das Verfahren zur Bestimmung des Kartoffelmehles in der Hefe gründet sich darauf, dass die Kartoffelstärke sich schnell aus einer alkalischen Flüssigkeit absetzt, während die tote Hefe, welche man durch kurzes Einleiten von Chlor in eine Hefe enthaltende Flüssigkeit erhält, lange Zeit in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt bleibt und durch Abgiessen entfernt werden kann. Für die Bestimmung wird 1 g Hefe mit 20 ccm einer Sodalösung, welche 7 Proc. wasserfreies Natriumcarbonat enthält, angerieben und in die in einem Kelchglase von ca. 150 ccm Inhalt befindliche Mischung eine Minute lang Chlor eingeleitet. Den Gasstrom regulirt man in der Weise, dass in einer Secunde 4—5 Gasblasen entwickelt werden. Nach der Unterbrechung des Chlorstromes

β) Vergl. z. B. Chem.-Ztg. 1901. 25, 987, 1100.

füllt man das Kefchglas bis zum Rande mit Wasser und giesst die über dem Stärkeniederschlag stehende Flüssigkeit nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen vorsichtig ab. Nachdem die Stärke noch zwei Mal in dieser Weise mit Wasser angerührt und letzteres durch Abgiessen entfernt wurde, sammelt man die Stärke auf einem gewogenen Filter, wäscht dieselbe zunächst mit Wasser, hierauf mit Alkohol, Aether und Petroläther aus und trocknet das Filter sammt Niederschlag bei 100—105°. Die vom Verf. mit Gemischen von Hefe und Kartoffelstärke von bekanntem Gehalt ausgeführten Bestimmungen lieferten befriedigende Resultate. Sollten unreine Hefen auf Stärke geprüft werden, so empfiehlt es sich, die mit Soda-lösung angeriebene Hefe durch ein Seidensieb zu schlagen, ehe Chlor eingeleitet wird. — Nach vorstehendem Verfahren lässt sich auch eine annähernde Bestimmung des Weizenmehles durchführen, jedoch muss man die mit Chlor behandelte Mischung von Weizenmehl und Soda-lösung 2 Std. stehen lassen, ehe die Flüssigkeit abgossen wird. Auf diese Weise konnten 60 Proc. des angewendeten Weizenmehles und unter Zugrundelegung dieser Zahl bei Mischungen von bekanntem Gehalt noch brauchbare Resultate erhalten werden. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs-u. Genussm.* 1902. 5, 58.) *st*

Die chemische Untersuchung des Weines. Von M. Bernard. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 140.)

Die Mannit-Gärung des Weines. Von Philip Schidrowitz. (*The Analyst* 1902. 27, 42.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Die milchsäuren Salze einiger Alkaloide.

Von Ssergejew.

Die in der Medicin am häufigsten angewendeten Salze der Alkaloide sind die salzsauren, was seinen Grund darin findet, dass die Salzsäure ein normaler Bestandtheil des Magensaftes ist. Die Sulfate, Nitrate, Bromide, Phosphate etc. der Alkaloide werden gleichfalls angewendet, doch sind die Säuren dieser Verbindungen keine normalen Bestandtheile des Magensaftes. Die Lactate der Alkaloide sind noch wenig bekannt, obgleich die Milchsäure ein normaler Bestandtheil des Magensaftes ist. Auf des Verf. Veranlassung hat G. Wulfius die milchsäuren Verbindungen der Alkaloide studirt, über die berichtet wird. Viele derselben sind gut krystallinische Verbindungen, bekannt sind die Lactate des Chinins, Berberins, Narceins, Codeins; die des Chelidonins und Cinchonins gelang es nicht, krystallinisch zu erhalten. Gefunden wurde, dass das Berberinlactat leicht krystallisirt, weil es in Wasser bei 17° C. schwer löslich ist, und zwar 1:300. In 96-proc. Alkohol löst es sich bei 17° C. im Verhältniss von 1:143 auf. Der Schmelzpunkt des Berberinlactates war 187—188° (unter Zersetzung). Das von Wulfius dargestellte, auch schon früher bekannte milchsäure Chinin hatte den Schmelzpunkt 100° C., wahrscheinlich war es krystallwasserhaltig. (*Farmaz. Journ.* 1902. 41, 3.) *a*

### Furunkulin.

Von A. Wolff.

Unter diesem Namen wird in jüngster Zeit ein trockenes Hefepreparat in den Handel gebracht. Dasselbe stellt trockene, weisse, leicht zerreibliche Stücke dar. Die Untersuchung ergab, dass es aus getrockneter Hefe mit grossem Zusatz von Mehl besteht. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 141.) *s*

Der Nachtrag zur Pharmacopoea norvegica. Von G. Frerichs. (*Apoth.-Ztg.* 1902. 17, 136.)

Beiträge zur Bereitung von Abkochungen und Aufgüssen. Von J. Varges. (*Pharm. Central-H.* 1902. 43, 87.)

Beiträge zur Prüfung der Jalapenknollen auf ihren Harzgehalt. Von G. Weigel. (*Pharm. Central-H.* 1902. 43, 103.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver.* 1902. 40, 170, 197.)

Seidlitz-Pulver. Von Rolland H. French. (*Amer. Journ. Pharm.* 1902. 74, 74.)

Löslichkeit comprimierter Tabletten. Von Anthony M. Hance. (*Amer. Journ. Pharm.* 1902. 74, 80.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Vergleichende Studien

#### über die Gerinnung des Caseins durch Lab und Lactoserum.

Von Paul Theodor Müller.

Das Lactoserum Bordet's ist nur bei Gegenwart von Kalksalzen wirksam. Sind diese zugegen, so erfolgt die Fällung des Caseins auch aus gekochter Milch. Ein albumoseartiger Körper von den Eigenschaften des bei Labcoagulation gebildeten Molkeneiweiss scheint bei Einwirkung des Lactoserums nicht abgespalten zu werden. Die Lösung des entstandenen Präcipitates in physiologischer Kochsalzlösung wird sowohl durch Lactoserum als durch Lab wieder gefällt. Die Fällungsgrenzen dieser Lösung gegenüber Ammoniumsulfat sind dieselben wie für frisches Casein. Starke Essigsäure extrahirt aus der Fällung das Präcipitin in wirksamer Form. Der Niederschlag wird daher als eine Verbindung des Caseins mit Präcipitin aufgefasst. Diese Verbindung bildet sich

auch bei Abwesenheit von Kalksalzen, nicht aber aus kalkfreiem Paracasein, wie es aus kalkfreiem Casein durch Lab erhalten wird. Durch längeres Erwärmen über 70° wird das Lactoserum inactivirt; in diesem Zustande vermag es die fallende Wirkung des frischen Lactoserums aufzuheben. Lactoserum, dessen Präcipitin durch Casein entfernt wurde, besitzt diese Fähigkeit nicht, ebenso wenig inactivirt normales Kaninchenserum. Die Hemmungswirkung wird durch Kalkzusatz nicht aufgehoben. Verdünnte Essigsäure fällt die hemmenden Substanzen aus. Eine Bindung des Präcipitins an die hemmenden Substanzen findet bei essigsaurer Reaction nicht statt, wohl aber Bindung des Präcipitins an Casein und Abscheidung desselben. Inactivirtes Lactoserum vermag auch bereits gefälltes Lactoserumpräcipitat langsam wieder zu lösen, normales inactivirtes Kaninchenserum nicht. Nach Ausfällung des Präcipitins durch Milch erlangt das Lactoserum auch durch Erhitzung auf 75° keine hemmenden Eigenschaften. Die hemmenden Substanzen müssen also Derivate des Präcipitins sein. Inactivirtes Lactoserum hemmt, im Gegensatz zu normalem inactivirten Kaninchenserum, auch die Labwirkung. Die Hemmung soll nicht durch eine Bindung des Fermentes veranlasst sein, sondern dadurch, dass die hemmenden Substanzen, welche noch die haptophore Gruppe des ursprünglichen Präcipitins besitzen, Casein binden und dadurch vor der Einwirkung der coagulirenden Agentien schützen. (*Münchener medicin. Wochenschr.* 1902. 49, 272.) *sp*

### Ein hydrolytisches Derivat des Globulins Edestin und seine Beziehung zu Weyl's Albuminat und zur Histon-Gruppe.

Von Thomas B. Osborne.

Es ist bekannt, dass Globuline nach ihrer Fällung aus Salzlösungen sich entweder in Folge von Verdünnung oder Dialyse gewöhnlich nicht wieder vollkommen in Lösungen eines neutralen Salzes auflösen. Weyl stellt fest, dass bei langer Berührung mit Wasser die Globuline allmählich in neutralen Natriumchloridlösungen jeder Concentration unlöslich werden, und bezeichnet die so gebildete Substanz als „Albuminat“. Die Untersuchung des Verf. macht es wahrscheinlich, dass das unlösliche Product, wenigstens im Falle von Edestin, bei der hydrolytischen Einwirkung von Wasserstoff-Ionen entsteht, und dass diese Umwandlung in die Proteïn-Molekel die erste einer Reihe ist, welche zur Bildung von „saurem Albumin“ führt. Bei Edestin und anderen Proteïnen des Endosperms findet diese Umwandlung von der löslichen in die unlösliche Form viel weniger rasch statt, als bei Proteïnen aus physiologisch activen animalischen Geweben. Da das hydrolytische Derivat des Edestins eine bestimmte Substanz ist, die durch ihre Eigenschaften und Reactionen wohl charakterisirt ist, so schlägt Verf. vor, dieselbe „Edestan“ zu nennen, und wenn, was wahrscheinlich scheint, die anderen Proteïnkörperähnliche Derivate ergeben, so können diese in gleicher Weise durch Aenderung der auf die Proteïnsubstanz gewöhnlich angewandten Endung „in“, „an“ benannt werden. Die Gruppe der Substanzen, welche zu dieser Klasse gehören, können Proteane genannt werden. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1902. 24, 28.) *γ*

### Ueber eine neue Reaction der Menschenmilch.

Von Ernst Moro und Franz Hamburger.

Wird irgend eine Hydrocelenflüssigkeit mit einigen Tropfen Menschenmilch versetzt, so gerinnt sie spätestens innerhalb einiger Minuten, während Kuh- und Ziegenmilch diese Erscheinung nicht hervorrufen. Als Ursache dieses specifischen Verhaltens wird das Vorhandensein eines Fibrinfermentes in der Menschenmilch angenommen. (*Wien. klin. Wochenschr.* 1902. 15, 121.) *sp*

### Ueber Blutbildung im Luftballon.

Von Justus Gaule.

Im Sommer und Herbst dieses Jahres hatte Verf. Gelegenheit, zwei Luftfahrten im Ballon mitzumachen, deren Resultat wissenschaftlich von grosser Bedeutung ist. Er ging ursprünglich nicht in die Luft, um das Blut zu untersuchen, sondern um zu prüfen, ob Mosso Recht habe, dass die Bergkrankheit auf einem Mangel an Kohlensäure beruhe; dann müsste ein anderes Oxydationsproduct an die Stelle von Kohlensäure treten; Verf. dachte an die Milchsäure. Vorversuche zeigten jedoch, dass das Aushalten eines verminderten Druckes von 350—400 mm während 1—2 Std. nicht zu einer Vermehrung des Milchsäuregehaltes der Muskeln führte. Verf. versuchte daher, die Vermehrung der Blutkörperchen während der Ballonfahrt zu beobachten, da man nicht wusste, ob dieselbe so schnell vor sich geht, dass man während einer Ballonfahrt etwas von ihr beobachten kann. Wenn dies nicht der Fall ist, dann hat sie mit der Bergkrankheit nichts zu thun; ist aber das Umgekehrte der Fall, so hat man es mit sehr tiefgreifenden Veränderungen des Stoffwechsels in der Höhe zu thun, deren einzelne Factoren bekannt werden müssen. Die Versuche zeigten, dass die Zahl der Blutkörperchen in der Höhe ganz erheblich (bis zu 40 Proc.) stieg, während die Menge des Hämoglobins sank. Die Blutkörperchen mussten also nicht mehr so viel Hämoglobin enthalten wie unten, sie mussten sich geändert haben. Die Blutkörperchen verlieren in der Höhe das Hämoglobin leichter als in der Ebene; was aus dem Hämoglobin wird, lässt sich nicht sagen. Die Blutkörperchen verlieren Hämoglobin, aber sie nehmen Nuclein auf, das sich in ihnen zu einem Kern verdichtet, und dieser Kern wird in

der Höhe grösser. Es tritt eine Theilung ein, und durch diese wird die Zahl der Körperchen vermehrt, um so mehr, je höher wir steigen. (Arch. Physiol. 1902. 89, 119.) ω

### Ueber Bakteriohämagglutinine und Antihämagglutinine.

Von R. Kraus und St. Ludwig.

Verschiedene Mikroorganismen (*Vibrio Paris*, ein *Staphylococcus aureus*) produciren neben Hämolytinen auch Hämagglutinine. Diese sind ebenso labil wie erstere, sie werden durch Erhitzen auf 58° zerstört. Normales Serum vermag wohl die Hämolyse, nicht aber die Agglutination zu paralysiren, während specifische Immunsere beide aufheben. Die Prozesse der Hämolyse und der Agglutination sind demnach von einander unabhängig. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 120.) sp

### Fettzersetzung durch Mikroorganismen.

Von Karl Schreiber.

Reines Fett an sich ist kein Nährboden für Mikroorganismen. Dagegen vermag eine Anzahl im Boden und sonst vorkommender Bakterien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nährmaterial Fett zu spalten und zu zerstören, besonders energisch bei Bindung der entstehenden Säuren durch Calciumcarbonat. Am schnellsten erfolgt diese Zersetzung bei feiner Vertheilung des Fettes. Die Grösse der Fettzersetzung ist von mancherlei zufälligen Umständen abhängig, z. B. von Temperatur, Sauerstoffmangel, Bestrahlung. Eine Reihe von Schimmelpilzen vermag ebenfalls Fett zu zersetzen. Die Zersetzung ist an die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen gebunden und fordert durchaus die Gegenwart von Sauerstoff. (Arch. Hyg. 1902. 41, 328.) sp

### Ueber das Verhalten des *Bacterium coli commune* (Escherich) zu gewissen Stickstoffverbindungen und zu Stärke.

Von Meinhard Pfaundler.

Verf. stellte seine Versuche mit einem typischen *Coli*-Stamm an, weist aber selbst darauf hin, dass dieselben nicht ohne Weiteres auf andere Stämme übertragen werden dürfen. Natives Eiweiss (durch Kaolin filtrirtes Rinderserum) vermochte der Stamm, auch bei Gegenwart von Milchzucker, nicht anzugreifen, wenigstens war weder Ammoniak noch Indol nachzuweisen. Ein sehr geringer, regelmässig wachsender Stickstoffverlust wurde allerdings festgestellt. Auf Kartoffeln wird Ammoniak anscheinend aus dem Nährsubstrat gebildet, wahrscheinlich aus Amidosäuren und deren Amid. In Harn wurde die Menge des Ammoniakstickstoffs vermehrt, die des Harnstoffs aber nicht vermindert, es scheint also die ammoniakalische Gährung des Harnes nicht auf dem einfachen Uebergang von Harnstoff in Ammoniumcarbonat zu beruhen. Lösliche Stärke wird weder bei aërobem, noch bei anaërobem Wachsthum in nennenswerther Weise angegriffen. (Centralbl. Bakteriol. 1902. 31, 113.) sp

### Zur Analyse

### der Borax- und Borsäurewirkung bei Fäulnissvorgängen nebst Studien über Alkali- und Säureproduction der Fäulnissbakterien.

Von Rolly.

Lange hat gezeigt, dass in flüssigen Nährböden einer anfänglichen Hemmung der Bakterienentwicklung durch die genannten Conservierungsmittel eine enorme Vermehrung folgt. Verf. konnte dies für gewisse Concentrationen bestätigen. Bestimmte Arten von Fäulnissbakterien, welche etwa vorwiegend beeinflusst werden, liessen sich nicht ermitteln. In festen Nährböden wird durch 2 Proc. Borax stets Ausbleiben des Wachstums bewirkt, in flüssigen geht die Abnahme der Wirkung mit der Abnahme des Alkalescentz- bezw. (bei Borsäure) Säuregrades parallel. Es zeigte sich, dass das gleiche Gemisch von Fäulnissbakterien in der sauren Flüssigkeit Alkali, hingegen in der alkalischen Säure zu bilden vermag. Die Bedingungen für diese Bildung und damit für die Aufhebung der Wachstums hemmung wurden im Einzelnen genau verfolgt. (Arch. Hyg. 1902. 41, 348.) sp

### Weiterer Beitrag zur Alkali- und Säureproduction der Bakterien.

Von Rolly.

In Ergänzung der vorstehenden Arbeit wurden Versuche mit Reinculturen verschiedener Fäulnissbakterien in alkalischen, sauren und neutralen Peptonlösungen angestellt. Jede Art lieferte für sich unter diesen verschiedenen Bedingungen stets nur alkalische Spaltungsproducte. Erst durch Impfung mit mehreren Arten gleichzeitig wurde in alkalischer Lösung Abnahme der Alkalescentz erzielt. Der Einfluss, den Kohlensäure und Ammoniakgehalt der Luft ausüben, wurde gebührend berücksichtigt. (Arch. Hyg. 1902. 41, 406.) sp

### Ueber Salochinin.

Von Franz Tauszk.

Das Salochinin, der Chininester der Salicylsäure,  $C_9H_4OH.CO.O.C_{20}H_{22}N_2O$ , ist nach den Erfahrungen des Verf. ein werthvolles Antineuralgicum und mässiges Antipyreticum, welches im Allgemeinen keine unangenehmen Nebenwirkungen besitzt und überall dort verabreicht werden kann, wo bisher die Chinin- oder Salicyl-Präparate verordnet wurden. Diese Wirkung entfaltet es bei der Tagesdosis von 1—3 g rasch und zuverlässig, weshalb es zu weiteren Versuchen geeignet erscheint. (Nach eingesandt. Separatabdr. aus Klin.-therapeut. Wochenschr. 1902, No. 1.) c

### Erfahrungen über Aspirin.

Von Friedrich Wielsch.

In Hunderten von Fällen rheumatischer Erkrankungen hat Verf. das Aspirin mit sehr günstigem Resultate angewendet. Es zeigt besonders in Bezug auf die Nebenwirkungen bedeutende Vorzüge gegenüber Natriumsalicylat. Schwerhörigkeit, Eingenommenheit des Kopfes, Delirien wurden niemals beobachtet, nur zuweilen Ohrensausen, das aber in einigen Fällen trotz weiterer Darreichung des Mittels aufhörte. (Wiener med. Pr. 1902. 43, 209.) sp

Die Entwicklung und Verwerthung thierischer Verdauungsfermente in der Medicin. Von B. T. Fairchild. (Amer. Journ. Pharm. 1902. 74, 53.)

Der basische Charakter der Protein-Molekel und die Reactionen von Edestin mit bestimmten Mengen von Säuren und Alkalien. Von Thomas B. Osborne. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 39.)

Ueber das thierische Gummi Landwehr's bei Diabetes insipidus. Von K. v. Alfthan. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 162.)

Ueber die Agglutination der Tuberkelbacillen und die Verwerthung dieser Agglutination. Von E. Rumpf und L. Guinard. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 131.)

Ueber die Anwendung des Hyoscinbromhydrates bei der Behandlung des Zitterns. Von A. Robin. (Bull. gén. Thérap. 1902. 143, 257.)

Ueber eine neue specifische Behandlung der Sumpffieber mit Arrhenal. Von Armand Gautier<sup>o</sup>). (Les nouv. remèdes 1902. 18, 73.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ein neuer Sprizentypus für bakteriologische Untersuchungen.

Von Francesco Inghilleri.

Die Spritze besteht aus einer Glasröhre, die vermittelst zweier Verengerungen, die eine Erweiterung umschliessen, in zwei Abtheilungen zerfällt. Die eine dient als Behälter für die Flüssigkeit, ist mit Scala versehen und endigt in einem Vorstoss mit geschliffener Spitze, auf welche eine Pravaznadel oder dergl. aufgesetzt werden kann. Die Erweiterung soll verhindern, dass Flüssigkeit in die zweite Abtheilung dringt, welche als Luftkammer dient und am unteren Ende einen Wattebausch trägt. In diese mündet der Kolben, an den geschliffenen Rand der Luftkammer mittels eines metallenen Schieberinges anschliessend, so dass er für die Sterilisation entfernt werden kann. Der Kolben besteht aus einer an beiden Seiten offenen Metallröhre, hat am oberen Ende einen Knopf, am unteren eine von zwei Metallscheiben umgebene Lederscheibe. Die Enden sind deshalb offen gelassen, damit man den Kolben wieder hinunterschieben kann, ohne die angesammelte Flüssigkeit zu entleeren, falls bei der ersten Aspiration nicht die gewünschte Menge Material aspirirt wurde. Beim Aspiriren und beim Entleeren muss die obere Oeffnung mit dem Daumen fest verschlossen werden. (Centralbl. Bakteriol. 1902. 31, 171.) sp

### Ueber ein Verfahren zum Nachweis der Typhusbacillen.

Von v. Drigalski und H. Conradi.

Auf Lackmusnähragar mit Zusatz von Milchzucker geben bei Oberflächenwachsthum und ungehindertem Luftzutritt sämtliche echten Coliarten Rothfärbung, Typhusculturen hingegen Blaufärbung. Bei anderen Kohlenhydraten etc. sind die Resultate nicht so constant. Jenes Verhalten erklärt sich dadurch, dass unter den angegebenen Bedingungen der *Colibacillus* vorzugsweise den Milchzucker, der *Typhusbacillus* die Eiweissstoffe zersetzt. Wichtig ist die ausschliessliche Erzielung von Oberflächencolonien, für welche eine besondere Art des Oberflächenausriches mit Hilfe eines rechtwinkelig gebogenen Glasstabes vorgeschrieben wird. Ferner erwies es sich als nothwendig, um die Typhuscolonien neben *Coli* zu erkennen, die von letzteren gebildeten reichlichen Säuremengen in der Diffusion zu behindern, was durch Erhöhung des Agarhaltes auf 3 Proc. gelang; auch empfiehlt sich die Zugabe einer geringen Menge Natriumcarbonat. Als weiterer Zusatz zum Nährboden bewährte sich neben Pepton. sicc. Witte Tropen und Nutrose. Zur Unterdrückung des Wachstums anderer Coccen- und Bakterienarten wurden gewisse Anilinfarbstoffe von electiv baktericidem Vermögen geprüft. Als brauchbarster erwies sich Krystallviolett B Hoechst 1:100000 Nähragar. Zur Sicherstellung der Diagnose verdächtiger Colonien dient der Agglutinationsversuch im mikroskopischen Präparat. Bereitung des Nährbodens, Zurichtung der Untersuchungsproben, Anlage der Platten und Ausstrich werden eingehend beschrieben, und es wird auf die genaue Einhaltung aller Vorschriften besonderes Gewicht gelegt. (Ztschr. Hyg. 1902. 39, 283.) sp

### Zur Wirkung des Urotropins bei Typhusbakteriurie.

Von Ernst Fuchs.

Bei Typhus tritt zwar häufig Bakteriurie auf, aber nur verhältnissmässig selten finden sich im Harn Typhusbacillen. Wo diese nur in geringer Menge ausgeschieden wurden, konnte Verf. auch nach Anwendung von Urotropin keine Aenderung beobachten. Nur in den seltenen Fällen, wo eine massenhafte Ausscheidung stattfand, bewirkte das Mittel eine Verminderung der Typhusbacillen. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 170.) sp

<sup>o</sup>) Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 184.

**Ueber den Gehalt der käuflichen Gelatine an Tetanuskeimen.**

Von Ernst Levy und Hayo Bruns.

Nach subcutaner Einverleibung von Gelatine (zur Blutstillung) sind verschiedentlich Tetanuserkrankungen beobachtet worden. Die Verf. konnten in der Gelatine direct Tetanuskeime nach dem Verfahren von Sanfelice nachweisen. Deren Abtödtung gelang durch 8 Minuten dauernde Einwirkung strömenden Wasserdampfes von 100° nicht. Die Sterilisationsbedingungen müssen noch erforscht, und es muss ferner festgestellt werden, ob bei deren Einhaltung auch die hämostatische Wirkung der Gelatine erhalten bleibt, oder ob dieselbe auf dem Gelatinierungsvermögen beruht. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 180.) *sp*

**Das Schicksal der Diphtheriebacillen im Verdauungscanale und die dasselbe bestimmenden Factoren.**

Von Julius Süsswein.

Verschluckte Diphtheriebacillen lassen sich zuweilen noch im Magen, kaum jemals aber im Dünndarm- oder Dickdarminhalt nachweisen. Die freie Salzsäure des Magensaftes, obwohl bei Diphtheriekranken gegen die Norm verringert, ist, wie besondere Versuche ergaben, noch von genügender antiparasitärer Kraft, um zufällig hineingelangte Diphtheriebacillen abzutödteten. Erst bei Magendiphtherie erscheint der Eintritt von solchen in den anschliessenden Darmtheil möglich. Hier aber erfolgt die Abtödtung sicher, so dass eine Verbreitung der Krankheit durch Excremente keinesfalls möglich ist. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 148.) *sp*

Zur Biologie der Gonococcen. Von H. Wildbolz. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 128.)

Ueber das Vorkommen der Tuberkelbacillen in der Budapester Marktbutter. Von Aladar Aujeszy. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 132.)

Ein praktischer Filtrirapparat. Von H. Preisz. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 173.)

**II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.****Melanterit aus der Grube zu Falu.**

Von J. E. Edgren.

Einige vor 15 Jahren aus der genannten schwedischen Grube geholte Krystalle von nativem Eisenvitriol (Melanterit) haben sich sehr gut gehalten und wurden ausser einer gründlichen krystallographisch-optischen auch einer chemischen Analyse unterworfen. Die letztere ergab eine mit der Formel  $(\frac{7}{2} \text{FeO}, \frac{1}{2} \text{MgO}) \text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  übereinstimmende Zusammensetzung. (Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl. 1901. 23, 329.) *sn*

**Uwarowit von Kuusjärvi.**

Von Leon. Borgström.

Dasselbe bildete einen grünen Ueberzug in Drusenhöhlen von Quarz in der Nähe von dessen Contact mit serpentinisirtem Olivinegestein in Kuopiolän in Finland. Die einige mm dicke Kruste liess sich als ein Aggregat regulärer Krystalle erkennen: Ikositetraeder mit Rhombendodekaeder combinirt. Die Analyse des mit Methylenjodid vom angrenzenden Gestein getrennten Minerals zeigte die Zusammensetzung  $(\text{CaMg})_3(\text{CrAlFe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , im Mischungsverhältniss 90,2 Proc.  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 6,8$  Proc.  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 1,7$  Proc.  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 1,3$  Proc.  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Die vorliegende Probe zeigt sich alsdann dem reinen Calciumchromsilicat viel näher stehend als der Uwarowit von Bisersk, der bisher reinste dieser Art, der indessen stets mehr oder weniger verwittert ist. (Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl. 1901. 23, 560.) *sn*

**Hackmanit, ein neues Mineral der Sodalithgruppe.**

Von Leon. Borgström.

Das betreffende Mineral kommt neben Aegirin und Nephelin, Albit, Mikroklin, Eudialyt u. A. in einem von Ramsay als Tawit benannten Gesteine im Tawathale auf der Halbinsel Kola vor. Ramsay wies nach, dass das sodalithartige Mineral im Gegensatz zum echten Sodalith Schwefel enthält. Die vollständige Analyse ergab: 36,99 Proc.  $\text{SiO}_2$ , 31,77 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,17 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,05 Proc.  $\text{CaO}$ , 25,84 Proc.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,16 Proc.  $\text{K}_2\text{O}$ , 6,44 Proc.  $\text{Cl}$ , 0,39 Proc.  $\text{S}$ . Es zeigt sich alsdann als eine isomorphe Mischung von reinem Sodalith mit dem von Brögger und Bäckström beschriebenen „weissen Ultramarin“  $\text{Na}_4(\text{Al}[\text{SNa}])\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Der Hackmanit wurde nach dem Begleiter Ramsay's auf der Kola-Expedition, Hackman, benannt. (Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl. 1901. 23, 564.) *sn*

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Das Verfahren Phönix zur Behandlung zusammengesetzter, Schwefelmetalle enthaltender Erze.**

Das Verfahren besteht darin, 1. den mit den Metallen verbundenen Schwefel durch Chlor zu ersetzen, 2. ein Metall durch ein anderes niederzuschlagen, 3. das Ganggestein von den Metallchloriden durch Niederschlagen und Decantation zu trennen und den Niederschlag mit Wasser auszulaugen (oder die Chloride von ihm durch Destillation zu trennen), das Zinkchlorid zu reinigen, das zum Auslaugen nöthige Wasser zu verdampfen und das Chlorid für die Elektrolyse herzurichten, 4. das Zinkchlorid durch Elektrolyse zu zerlegen, 5. das Chlor zu comprimiren.

Die Ergebnisse, die bei einem 12 Std. dauernden, mit 1000 kg Erz und 470 kg Chlor angestellten Versuche erhalten wurden, werden zusammengestellt, die Apparate und die Bedingungen, unter denen sie erhalten sind, beschrieben. Die Reinheit des erhaltenen Zinks betrug 99,80 Proc. (L'Ind. électro-chim. 1902. 5, 78.) *d*

**Behandlung****von Thonschlämmen mit dem Cyanidprocess und Bewegung.**

Von A. H. Tays und F. A. Schierz.

In San José de Gracia, Sinaloa, Mexico, wurden die Erze der Guadalupe-Gruben zuerst nur nach dem Amalgamationsprocess verarbeitet. Dabei blieben für ca. M 80 Gold in der Tonne. Die Tailings wurden dann vortheilhaft mit Cyanid gelaugt. Schliesslich wurden die Verf. auch vor die Aufgabe gestellt, 16 000 t Schlämme, bestehend aus 75 Proc. Thonschlämmen und 25 Proc. Sandschlämmen, zu verarbeiten. Die Schlämme enthielten ausser Quarz und Thon Eisenoxyde, Pyrit, kleine Mengen Blei- und Kupfersulfide und Carbonate, ausserdem für M 52 Gold und 40 g Silber auf 1 t. Der Kupfergehalt betrug 0,11 Proc. Vorversuche ergaben, dass bei zweimaliger Laugerei 90 Proc. der enthaltenen Edelmetalle durch Cyanidlaugerei mit Kalkzusatz gewonnen werden konnten, bei nur 24-stünd. Behandlung immer noch 75 Proc. Die alte Anlage wurde umgebaut, einige Bottiche mit Rührwerk versehen. Die Laugerei wurde mit 0,1—0,3-proc. Cyanidlösungen betrieben; die besten Resultate gab eine 0,15-proc. Lösung, der Cyanidverbrauch belief sich auf 7 Pfd. pro 1 t Schlämme, extrahirt wurden 78,56 Proc. des Goldes. Die Schlämme wurden mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Cyanidlösung angerührt und in eine grössere Menge Cyanidlösung im Rührbottich gebracht; die Bewegung dauerte 5 Stunden, auf 10 t Schlämme kamen 18 t Lösung.  $\frac{1}{2}$  Stunde vor Beendigung des Rührens wurde Kalk der Masse zugesetzt, um das Absetzen zu befördern; die Menge von 5 Pfd. gelöschten Kalkes pro 1 t bewährte sich am besten. Das Absetzen dauerte 7 Stunden, wonach 70 Proc. der Lösung völlig klar abgezogen werden konnten. Ohne Kalk setzte sich die Lösung in 2 Stunden nicht so weit, dass eine 2 cm starke klare Schicht entstanden wäre. Nimmt man das Verhältniss von Schlamm zu Lösung kleiner, so dauert das Absetzen selbst bei grösserem Kalkzusatz viel länger. Sehr vortheilhaft erwies sich eine Beimengung von Sandschlamm zu den Thonschlämmen. 80 Proc. der Lösung konnten sehr rasch abgezogen werden; der Rückstand wurde noch ein Mal mit Wasser oder verdünnter Lauge gewaschen, dann entleert. Verf. beschreibt die Setz- und Zinkkästen. Es wurden im Durchschnitt 0,9 Pfd. Zink auf 1 t Schlamm verbraucht. Die feinen Zinktheilchen und Schlämme aus den Zinkkästen gingen in eine Filterpresse und dann in den Schmelzofen, die gröberen Zinktheile wurden vorher mit Schwefelsäure behandelt. Beim Einschmelzen kommen auf 100 kg Goldschlämme 34 kg Borax, 24 kg Natriumbicarbonat, 5 kg Sand, 3 kg Asche, 6 kg Thon und 5 kg Hämatit. 120 kg Goldschlämme konnten in 10—12 Std. eingeschmolzen werden. Die Kosten der Behandlung pro 1 t Schlämme betragen M 20, sie setzen sich zusammen aus M 8 für Cyankalium, M 0,80 für Zink, M 4 für Arbeit und Verwaltung, M 2 für Abgaben, M 5,20 für alle anderen Unkosten. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mex. Meet.) *u*

**16. Photochemie. Photographie.****„Physikalische“ Verzögerer.**

Von R. Ed. Liesegang.

Durch Zusatz von Zucker, Glycerin, Leimlösung und anderen ähnlichen Verdickungsmitteln zum Entwickler wird die Entwicklung des latenten Bildes verlangsamt, aber die Empfindlichkeit nicht herabgedrückt. Diese Wirkung hat für die Trockenplatten-Entwicklung wenig Werth, wohl aber für einige Positivverfahren. Bei der Entwicklung von Copirpapieren mit überschüssigem Silbernitrat verzögert ein solcher Zusatz das Trübwerden des Entwicklers, während bei der Entwicklung von Chlorbromsilberpapieren ohne Silberüberschuss die Entwicklung durch diese Zusätze erheblich verzögert wird. Diese Entwicklungsverzögerer wirken folgendermaassen: Bringt man eine Bromsilbergelatineplatte in die Entwicklerlösung, so zieht die trockene Gelatine Wasser an und gleichzeitig mit diesem diffundiren die im Wasser gelösten Entwicklungssalze in die Gelatineschicht und wirken dort reducirend auf das Silbersalz. Versetzt man die wässrige Lösung mit einem Colloid, so findet ein langsames Eindringen von Wasser, wie auch von Salz in die Gelatineschicht statt. Man könnte annehmen, dass der Zucker oder das Gummi der Entwicklerlösung einen Theil des Wassers für sich beanspruche und so der Aufsaugung der empfindlichen Schicht Hindernisse bereite. Aber wenn diese Deutung allein richtig wäre, so müsste man statt jener Colloide auch Neutralsalze zum Wasser-Binden verwenden können. Verf. konnte jedoch bei seinen Controlversuchen eine derartige Wirkung der Neutralsalze nicht beobachten. Die Wirksamkeit solcher physikalischer Verzögerer wird hauptsächlich durch eine Erhöhung der Viscosität der Flüssigkeit bedingt sein: die Zufuhr von Wasser und Salzen zur Bildschicht wird verlangsamt. (Phot. Alm. 1902. 22, 111.) *f*

Die Platinsalze vom photographischen Standpunkte aus betrachtet. Von Fergus J. Mc Innes. (Photography 1902. 14, 97.)