

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 31. Mai 1902.

[Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 44.]

No. 18. 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.

### Eine chemische Methode zur Gewinnung von Vacua.

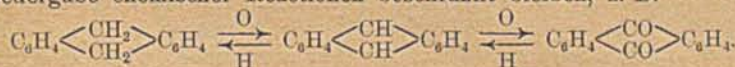
Von Francis G. Benedict und Charlotte R. Manning.

Um auf chemischem Wege in einem Hempel'schen Exsiccator<sup>1)</sup> ein hohes Vacuum herzustellen, bringen die Verf. frische concentrirte Schwefelsäure (etwa 150 ccm) in den vorher gereinigten und getrockneten oberen Raum des Exsiccators. Nach dem Hineinstellen des zu trocknenden Materiales (in geeigneten Behältern), und bevor eben der Deckel aufgesetzt wird, werden 10 ccm reiner wasserfreier Aether aus einer Pipette auf den Boden des Exsiccators derart gebracht, dass derselbe nicht mit dem zu trocknenden Materiale in Berührung kommt. Dann wird der Deckel sorgfältig aufgesetzt, der Glashahn aber offen gelassen. Sofort wird die Wasserstrahlpumpe mit dem Rohre im Deckel verbunden und mit dem Auspumpen fortgefahren, bis das im Inneren des Exsiccators angebrachte Manometer zwischen 40 und 60 mm Druck anzeigt. Dann wird der Glashahn geschlossen, die Verbindung des Rohres mit der Pumpe gelöst und der Exsiccator ruhig stehen gelassen. In wenigen Minuten erhält man ein Vacuum von 4—1 (oder noch weniger) mm Druck. Nachdem die Wasserstrahlpumpe vom Exsiccator losgelöst ist, kann die Absorption des Aetherdampfes durch die Schwefelsäure, wodurch das niedrige Vacuum erzielt wird, dadurch beschleunigt werden, dass man den Exsiccator derart in den Händen herumdreht, dass die Schwefelsäure geschüttelt wird und eine grössere Oberfläche der Glaswandung im obersten Raume benetzt. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 340.)  $\gamma$

### Vorschläge zu Modificationen des Gleichheitszeichens zum Gebrauche bei der chemischen Zeichensprache.

Von Hugh Marshall.

Nach dem Verf. soll die Verwendung gewöhnlicher Pfeile auf die Wiedergabe chemischer Reactionen beschränkt bleiben, z. B.



Das gewöhnliche Gleichheitszeichen soll nur bei Gleichungen benutzt werden, welche zu Rechenzwecken etc. verlangt werden, z. B.  $KClO_3 + 3H_2O = KClO_4 + 3H_2$ , oder bei thermochemischen Gleichungen wie:  $2K + 2S + 8O = K_2S_2O_8 + 454,5 c$ . Wenn man eine vollkommene chemische Gleichung schreiben will, welche nicht nur die in Betracht kommenden Substanzmengen darstellt, sondern auch klar angiebt, dass ein chemischer Austausch direct in Uebereinstimmung mit der Gleichung stattfinden kann, dann soll das Gleichheitszeichen aus einfach gefiederten Pfeilen, wie folgt, zusammengesetzt werden: a) Für nicht umkehrbare Reactionen nämlich das Zeichen  $\Rightarrow$ , wie bei der Gleichung  $KClO_4 \Rightarrow KCl + 2O_2$ ; b) für umkehrbare Reactionen, wie Dissoziationen etc. das Zeichen  $\rightleftharpoons$ , z. B.  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ ; c) für umkehrbare Reactionen, die an eine bestimmte Umsetzungstemperatur gebunden sind, das Zeichen  $\rightleftharpoons$ , über welchem die geeignete Temperatur angebracht wird, wie in dem Beispiel:

$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 13H_2O \xrightleftharpoons[210]{} Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; d) in Fällen, wo umkehrbare Reactionen praktisch vollkommen in der einen Richtung unter gewöhnlichen Bedingungen vor sich gehen und die Gegenreaction sich vernachlässigen lässt, oder wenn ein Zweifel in Bezug auf die Umkehrbarkeit der Reaction besteht und man nicht eine bestimmte Angabe machen will, könnte das Zeichen  $\rightleftharpoons$  benutzt werden. Dies würde viel Gleichungen betreffen, welche die Reactionen bei analytischen Arbeiten widergeben, z. B.  $CuCl_2 + H_2S \rightleftharpoons CuS + 2HCl$  (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1901, 02.24, (II) 85.)  $\epsilon$

### Das Atomgewicht des Selens.

Von Julius Meyer.

Bei seinen Untersuchungen ging Verf. (wie auch schon Pettersson und Ekman, sowie Victor Lenher) von dem Silbersalze der selenigen Säure aus, indem er das Metall aus einer Cyankaliumlösung durch den elektrischen Strom niederschlug. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reindarstellung des selenigsauren Silbers verwendet. Als Mittel von 5 Be-

stimmungen ergibt sich das Atomgewicht des Selens zu 79,22, bezw. unter Beachtung des nachträglich ausgeschiedenen Silbers (0,0002 g) zu 79,21, während nach Pettersson und Ekman dasselbe = 79,08, nach V. Lenher = 79,329 oder 79,285 anzunehmen ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1591.)  $\beta$

### Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.

Von V. Rothmund und N. T. M. Wilmore.

Mit Hilfe eines isothermen Kreisprocesses wird der Satz von der Allgemeinheit und Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung abgeleitet. Derselbe besagt, dass, wenn ein Salz im Stande ist, die Löslichkeit einer anderen Substanz zu verringern, dieselbe „auszusalzen“, dann auch umgekehrt ein Zusatz dieser anderen Substanz die Löslichkeit des Salzes herabdrückt. Weiterhin wird die experimentelle Prüfung dieses Satzes gegeben. Zunächst wurde hier an Phenol und Essigsäure gezeigt, dass, wenn ein Salz einen Nichtelektrolyten auszusalzen vermag, auch ein Zusatz dieses Nichtelektrolyten die Löslichkeit des Salzes beeinflusst. Die Beziehung zwischen diesen beiden Effecten stimmte im Ganzen gut mit dem überein, was die Theorie verlangt. Statt der Löslichkeitsbeeinflussung wurde in einigen Fällen die eng damit zusammenhängende Aenderung des Theilungscoefficienten untersucht. (Ztschr. physikal. Chem. 1902. 40, 611.)  $\eta$

Die Berechnung von Atomgewichten. Von F. W. Clarke. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 321.)

Ueber die sogenannte Theorie der Partialvalenzen. Von Emil Erlenmeyer jun. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 346.)

Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit eines in Bewegung befindlichen Gases. Von L. Natanson. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, 187.)

Ueber den aus den elektromotorischen Kräften von Concentrationselementen berechneten osmotischen Druck einiger Lösungen. Von T. Godlewski. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, 146.)

Ueber den Mechanismus der katalytischen Jodwirkung bei der Bromsubstitution. Von L. Bruner. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, 181.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber die gemischten Krystalle von Silberchlorat und Natriumchlorat, sowie ihre Lösungen.

Von H. W. Foote.

Bei der Untersuchung sind folgende Ergebnisse erhalten worden: 1. Die Zusammensetzung der gemischten Krystalle von Silberchlorat und Natriumchlorat ändert sich an der Mischungsgrenze, wenn sich die Temperatur ändert. 2. Der Procentgehalt des Natriumchlorates in der Gesamtmenge der gelösten Chlorate in einer Lösung ist grösser als in den gemischten Krystallen aus dieser Lösung. 3. Sowie die Temperatur steigt, wird der Procentgehalt des Natriumchlorates in der Gesamtmenge der gelösten Chlorate fast gleich dem Procentgehalte dieses Chlorates in den gemischten Krystallen. 4. Silberchlorat kann durch Umkrystallisiren der gemischten Chlorate rein erhalten werden. 5. Natriumchlorat kann durch Umkrystallisiren der gemischten Chlorate nicht rein erhalten werden, denn das umkrystallisirte Product enthält mehr Silberchlorat als die Mutterlauge. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 345.)  $\gamma$

### Einwirkung von Silbersalzen auf Ammoniumpersulfat-Lösungen.

Von Hugh Marshall und J. K. H. Inglis.

Marshall hat bereits in einer früheren Abhandlung darauf hingewiesen, dass in Gegenwart eines löslichen Silbersalzes Ammoniumpersulfat unter Bildung von Salpetersäure wie auch von Schwefelsäure zersetzt wird. Die Reaction schien sich durch folgende Gleichung ausdrücken zu lassen:  $4(NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = 7NH_4HSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$ . Es wurde aber bei weiterer Untersuchung gefunden, dass die Umsetzung annähernd einer monomolecularen Reaction entsprach, so dass die Annahme berechtigt ist, die Reaction verlaufe in mehreren Phasen, von denen die eine, welche viel langsamer als die anderen vor sich geht, die Geschwindigkeit bestimmt. Wenn man die intermediäre Bildung von Silberperoxyd annimmt, so lässt sich die Reaction in 2 Phasen darstellen, nämlich:



<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1891. 15, 223.



Die Verf. haben die Geschwindigkeit der Umsetzung unter verschiedenen Bedingungen studirt, unter der Annahme, dass sich Silberperoxyd bildet. Wie es scheint, wird die Geschwindigkeit der Reaction durch die Bildung von Silberperoxyd bestimmt, indem die Oxydation der Ammonium-Ionen rascher stattfindet. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus den Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1901/02. 24, (II) 88.) *c*

### Untersuchungen über die Oxyde des Wolframs.

Von E. T. Allen und V. H. Gottschalk.

Die Verf. sind zu folgenden Resultaten gelangt: 1.  $WO_3$  lässt sich leichter reduciren als  $MoO_3$  und  $CrO_3$ . In alkalischer Lösung wird es durch Traubenzucker, Hydroxylamin oder metallisches Aluminium nicht reducirt. Hydroxylamin bildet einfach ein spärlich lösliches Wolframat. Salzsäure, entweder neben Oxalsäure oder Alkohol wirkt nicht reducirend, und dasselbe gilt für schweflige Säure in zugeschmolzenen Röhren. 2. Rauchende Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorürlösung reducirt Wolframsäure zu einem unlöslichen indigblauen Hydroxyd,  $W_6O_{14} \cdot H_2O$ . Es wird durch die Luft und durch Oxydationsmittel leicht oxydirt und löst sich in heissen Alkalilösungen unter Entwicklung von Wasserstoff. Es findet ein Analogon im blauen Molybdänhydroxyd  $Mo_6O_{14} \cdot 6H_2O$  und kann als die Muttersubstanz für die eine Reihe der Wolframbronzen angesehen werden, welche die allgemeine Formel  $W_6O_{14} \cdot M_2O$  besitzen. Jenes ist die Verbindung, welche bei der wohlbekannten Prüfung auf Wolfram durch nascirenden Wasserstoff gebildet wird. 3. Wenn die obige Verbindung mit starker wässriger Ammoniaklösung zusammengebracht wird, so löst sich ein Theil des Wolframs als Ammoniumwolframat, und es bleibt ein brauner Rückstand, welcher zu einem schönen purpurfarbigen Pulver mit deutlichem Bronzeglanze eintrocknet. Seine Formel ist  $W_3O_8 \cdot H_2O$ . Seine chemischen Eigenschaften sind denen der blauen Verbindung ähnlich. Unter den Uranoxyden findet sich das analoge Oxyd  $U_3O_8 \cdot xH_2O$ , und die Reihe der Wolframbronzen von der allgemeinen Formel  $W_6O_{14} \cdot M_2O$  kann als eine Reihe seiner Derivate angesehen werden. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 328.) *i*

### Die Sulfate des Thalliums.

Von W. Stortenbeker.

Bei der Darstellung von Thalliumsulfat wirkt ein geringer Zusatz von Schwefelsäure, d. h. 1—2 Mol. auf 1 Mol. des Thalliumsalzes, fördernd auf die Bildung der Krystalle, ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure, z. B. 10 Mol. auf 1 Mol. Thalliumsulfat, beeinträchtigt dagegen die Krystallisation. Aus einer solchen stark sauren, auf die Hälfte eingedampften Thalliumsulfatlösung scheidet sich das Salz  $Tl_2SO_4 + TIHSO_4$  in hexagonalen Krystallen ab, welche kein Krystallwasser enthalten. Das saure Thalliumsulfat  $TIHSO_4$  erhält man aus einer stark schwefelsauren Thalliumsulfatlösung, wenn dieselbe stark eingedampft wird. Das saure Sulfat krystallisirt ebenfalls wasserfrei und bildet glänzende, klinorhombische, etwas hygroskopische Platten; ausser in dieser Krystallform scheidet sich das Salz auch in prismatischen Nadeln ab. Bezüglich des Verhaltens des neutralen Thalliumsulfates  $Tl_2SO_4$  beim Glühen fand Verf. in Uebereinstimmung mit dem Resultate von Boussingault, dass beim directen Erhitzen keine Zersetzung des Salzes, dagegen eine theilweise Verflüchtigung desselben stattfindet. Wird Thalliumsulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher letztere siedet, so tritt theilweise Oxydation des Thalliumsalzes ein; erhöht man die Temperatur bis zur Rothgluth, so wird die gebildete Thalliumverbindung wieder reducirt. Um Thallium als neutrales Sulfat zu bestimmen, empfiehlt es sich, den grössten Theil der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur zu verjagen und hierauf den Tiegel bis zur Gewichtskonstanz zur Rothgluth zu erhitzen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 87.) *st*

### Ueber Nioboxalsäure.

Von Franz Russ.

Das Rohmaterial zur Gewinnung der Niobsäure war ein von der Firma Krantz in Bonn bezogener Columbit aus Moss in Norwegen. Für die Gewinnung von Niobsäure benutzte Verf. die durch Versuche ermittelte Eigenschaft derselben, sich in Oxalsäure oder Alkaliboxalaten zu lösen. Dieses Vermögen der Niobsäure, mit Oxalsäure Verbindungen einzugehen, wird aber auch von deren Begleitern im Columbit, die nach dem Aufschluss mit Bisulfat mit ihr vereinigt bleiben, getheilt: dem Eisen, Zinn und Wolfram in Form ihrer Hydroxyde. Das Eisen als Hauptbegleiter (15 Proc.) geht zum grössten Theile beim Aufschluss mit Bisulfat als  $Fe_2(SO_4)_3$  in Lösung, doch ist die Menge des zurückbleibenden Eisens so gross, dass das Digeriren mit Schwefelammonium oft wiederholt werden muss, um die Metallsäuren eisenfrei zu erhalten. Eine zweite Methode, grössere Mengen Niobsäure in kurzer Zeit zu gewinnen, ergab sich aus dem Studium der Darstellung von Alkaliboxalaten. Durch Schmelzen von 1 Mol. Niobsäure und 3 Mol. Potasche erhält man ein in Wasser vollständig lösliches Niobat, aus dem durch Salzsäure die Niobsäure quantitativ gefällt wird. Aus einer Lösung eines Kaliumnioboxalates kann man durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indicator die gesammte Niobsäure quantitativ

fällen. Verf. beschreibt die Darstellung der Oxalate aus reiner Niobsäure, der Oxalate aus Niobaten, Alkaliniobatbildung beim Schmelzen der Niobsäure mit Potasche, die Darstellung grösserer Mengen des Salzes  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$ , eine Methode zur Analyse, die Analyse des genannten Salzes 1:3:6, ferner Natriumsalze, das Ammoniumsalz, Rubidiumsalz, Versuche zur Darstellung der Salze 1:5:10  $[Nb(C_2O_4K)_5]$ , die freie Säure, das Verhalten der Nioboxalsäure gegen Reagentien, Leitfähigkeitsbestimmungen. Erwähnt sei, dass ein normales Nioboxalat nicht existirt, und von den freien Säuren im festen Zustande nur die unlösliche Verbindung  $Nb_2O_5 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$ . Man hat es mit Producten des heterogenen Gleichgewichtes der Componenten  $Nb_2O_5$  und  $C_2O_4H_2$  und der Möglichkeit mehrerer fester Phasen zu thun. Mangel an Oxalsäure befördert das Ueberwiegen des Körpers  $Nb_2O_5 \cdot C_2O_3$ , Ueberschuss an Oxalsäure das des Körpers  $Nb(C_2O_4H)_5$ . In einem Anhang behandelt Verf. noch das Tantal in Hinsicht auf die Bildung von Oxalaten. Versuche aber, Salze einer Säure  $Ta_2O_5 \cdot 3R_2O \cdot 6C_2O_3$  zu erhalten, schlugen fehl, indem bei der analog der Niobsäure nachgebildeten Darstellungsmethode unter Abscheidung von Tantalsäure eine Verbindung in Lösung blieb, die der Zusammensetzung  $Ta_2O_5 \cdot 5R_2O \cdot 10C_2O_3$  entsprach. Es zeigen demnach die Oxalate eine völlige Analogie mit den complexen Fluoriden. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 31, 42.) *d*

Beiträge zur Kenntniss der Cuproverbindungen. I. Von G. Bodländer und O. Storbeck. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 31, 1.)

## 3. Organische Chemie.

### Ueber die Einwirkung der Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von W. Markownikoff.

Zaloziecki und Frasch haben kürzlich<sup>2)</sup> auf Grund ihrer Untersuchungen über das galizische Erdöl behauptet, dass die Ansicht Markownikoff's über die Einwirkungsart des Salpeterschwefelsäure-Gemisches „jetzt fallen gelassen werden muss“. Die Meinung, welche sich Verf. aus dem Studium sehr zahlreicher einschlägiger Fälle gebildet hat, lässt sich etwa in den folgenden Sätzen zum Ausdruck bringen: Die Nitroschwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur (15—25°) ohne Einwirkung auf die Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine und Polymethylene), wie auch immer deren Constitution sei. Auch können diese Kohlenwasserstoffe mit dem Salpeterschwefelsäure-Gemisch auf eine gewisse Temperatur erwärmt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung beginnt, ist verschieden, je nach der Grösse der Molekel und der Structur des Kohlenwasserstoffs. Auch nach neueren Versuchen (mit Disuberyl, Heptanaphthen etc.) findet Verf. keine Veranlassung, die von ihm seiner Zeit gezogenen Schlüsse für untauglich zu erklären. Er macht aber nochmals darauf aufmerksam, dass die Wirkung der Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,53, falls diese Säure für sich angewendet wird, eine ganz andere ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1584.) *β*

### Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. III.<sup>3)</sup>

Von W. Markwald.

Verf. hat verschiedene Fuselöle aus Kartoffel-, Getreide- und Rübenzuckermelasse-Sprit in Bezug auf die Menge ihrer Amylalkohole untersucht und dabei in dem Melassefuselöl eine höchst ergiebige Quelle für die Beschaffung des activen Amylalkoholes aufgefunden. Während nämlich der Amylalkohol aus Kartoffel- und Getreide-Sprit in den zur Verfügung stehenden Mustern 13,5—22 Proc. an activem Alkohol enthielt, schwankt bei dem Amylalkohol aus Melasse-Sprit der Gehalt an activem Alkohol zwischen 48 und 58 Proc. — Weiter hat Verf. die Versuche Pasteur's, die Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren zu trennen, wieder aufgenommen; dabei hat sich gezeigt, dass die Baryumamylsulfate aus Isoamylalkohol und activem Amylalkohol eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, und dass bei demgemäss richtig geleitetem Krystallisationsverfahren die Trennung dieser Salze vollständig und sogar verhältnissmässig leicht gelingt. Verf. hat so, ausgehend von einigen hundert Gramm des Alkoholgemisches, beide Alkohole in reinem Zustande abgeschieden. Das Drehungsvermögen des aus dem activen Amylsulfat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Alkohols betrug  $[\alpha]_D = -5,82^\circ$ . — Durch die Arbeit des Verf. sind die beiden Amylalkohole zu leicht zugänglichen Verbindungen geworden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1595.) *β*

### Ueber die Kupferverbindung des Oxalessigesters.

Von Wilhelm Wislicenus und Anton Enders.

Zur Darstellung des Kupferoxalessigesters empfiehlt sich folgendes Verfahren. Oxalessigester wird in dem doppelten bis dreifachen Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Kupferacetat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Dies muss langsam und in mehreren Theilmengen geschehen, indem man nach jedem Zusatz das Ausfallen des grünen krystallinischen Niederschlages abwartet, damit sich die Flüssigkeit nicht durch ölige Abscheidungen

<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 386.

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 479, 485; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 94.



trübt. Ist Alles zugegeben, so lässt man 1 Std. ruhig stehen und saugt dann den hellgrünen Niederschlag ab, der auf porösem Thon von Feuchtigkeit befreit wird. Krystallisiert man nun aus absolutem Alkohol um, so erhält man die früher beschriebenen glänzenden, feurig grünen Nadelchen. Nach 2-maliger Krystallisation und Trocknen an der Luft zeigt der Körper den Schmelzpunkt 155—156° und hat die Zusammensetzung  $(C_8H_{11}O_5)_2Cu \cdot H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht bei etwa 100°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man dieselbe Verbindung in Form mikroskopisch kleiner, rein grüner, flacher Nadelchen. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol entsteht allmählich die krystallwasserfreie Verbindung. Dieselbe wird durch Erhitzen der aus Alkohol umkrystallisierten Nadeln auf 95—100° leicht erhalten. Man erhält eine matt dunkelgrüne, pulverige Masse (Schmelzpt. zunächst etwa 166—168°), die entweder aus Benzol (mikroskopisch kleine, schiefe Blättchen) oder aus ganz absolutem Alkohol (mattgrüne Nadelchen) rasch umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt des reinen wasserfreien Kupferoxalessigesters liegt bei 162—163°. Das Krystallwasser wird leicht wieder aufgenommen. Der reine Kupferoxalessigester ist eine hygroskopische Substanz. Durch Kochen mit Methylalkohol wird die eine der Aethylgruppen im Kupferoxalessigester durch die Methylgruppe ersetzt. Kochen mit viel Aethylalkohol erzeugt wieder den Aethylester, so dass eine umkehrbare Reaction vorliegt. Die Verf. haben das Verhalten des Kupferoxalessigesters beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, beim längeren Kochen mit Methylalkohol und einige Derivate des Esters näher studirt. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 372.)

### Einige Sulfamide und Sulfanilide der aliphatischen Reihe.

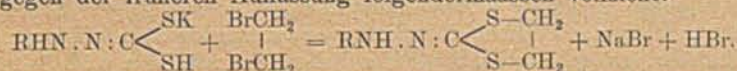
Von Duguet.

Verf. hat drei neue Sulfamide, das normale Propylsulfamid, das Isobutylsulfamid und das Isoamylsulfamid, sowie die entsprechenden Anilide dargestellt, indem er auf die Sulfochloride Ammoniak bzw. Anilin einwirken liess. Das Propylsulfamid  $C_3H_7SO_2NH_2$  krystallisiert aus Aether in langen Prismen, welche bei 52° schmelzen; das Propylsulfanilid  $C_3H_7SO_2NHC_6H_5$  ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, in Wasser unlöslicher Körper, dessen Schmelzpunkt bei -10° liegt. Das Isobutylsulfamid  $C_4H_9SO_2NH_2$  bildet eine leicht zerfliessende krystallinische Masse, welche bei 14—15° schmilzt, während das entsprechende Anilid  $C_4H_9SO_2NHC_6H_5$  beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser in farblosen, bei 38—38,5° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Charakteristisch für die Alkalisalze der als Ausgangsmaterial dienenden Isobutyl- und Isoamylsulfonsäuren ist deren Beständigkeit beim Erhitzen, sowie deren grosse Löslichkeit in kochendem Alkohol im Vergleich zur Löslichkeit der Sulfonate mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Das Isoamylsulfamid  $C_5H_{11}SO_2NH_2$  schmilzt bei +3° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, sirupartige Flüssigkeit; das Isoamylsulfanilid  $C_5H_{11}NHC_6H_5$  ist krystallisiert und zeigt einen Schmelzpunkt von 42°. Vergleicht man die Schmelzpunkte der bereits bekannten Sulfamide und Sulfanilide mit denjenigen der oben beschriebenen Körper, so beobachtet man bei den Sulfamiden zwar eine Abnahme vom Methylsulfamid bis zum Isoamylsulfamid, während der Schmelzpunkt bei den Sulfaniliden vom Methylsulfanilid bis zur entsprechenden Propylverbindung rapid fällt und vom Isobutylsulfanilid an wieder beträchtlich steigt. Verf. hält es daher für wahrscheinlich, dass der Schmelzpunkt bei den normalen Sulfamiden nur bis zu einer gewissen Grenze fällt, um hierauf, analog wie bei anderen Körperklassen, wieder zu steigen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 75.)

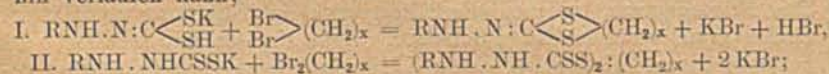
### Ueber die Grenzen der Bildung cyclischer Dithiokohlensäureester.

Von M. Busch und E. Lingenbrink.

In ihrer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> über Hydrazone der Dithiokohlensäure haben die Verf. dargelegt, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dithiocarbazinsäurehydrazone des bereits lange bekannten cyclischen Dithiokohlensäureäthylenesters entstehen, die Condensation sich demnach entgegen der früheren Auffassung folgendermassen vollzieht:



Der Umstand, dass diese Hydrazone sich ganz glatt bilden und vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens leicht zu isolieren sind, veranlasste die Verf. seiner Zeit, die vorstehende Reaction auf andere Dihalogenide auszudehnen. Die Versuche lehrten zunächst, dass der Process, je nachdem eine Tendenz zur Ringbildung vorliegt oder nicht, nach 2 Richtungen hin verlaufen kann;



es entstehen also entweder Hydrazone cyclischer Dithiokohlensäureester oder Alkylenester der Carbazinsäuren. An Alkylenhalogeniden haben die Verf. ausser Aethylenbromid zur Untersuchung herangezogen: Methyljodid, Trimethylenbromid, *o*-Xylylenbromid, Pentamethylenbromid, und zwar fanden sie, dass das erste und letzte Glied der Reihe Dithiocarbazinsäureester, die mittleren Glieder, also einschliesslich des Aethylenbromids, cyclische Dithiokohlensäurealkylenester liefern. Damit waren

die gesuchten Grenzen hinsichtlich der möglichen Anzahl der Ringglieder gegeben. Das Resultat der Versuche lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass eine Neigung zur Ringbildung nur bei 5-, 6- und 7-gliedrigen Complexen zu erkennen ist. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 473.)

### Die Acetylterivate der beiden Methylglykoside, sowie die Acetylbromglykose.

Von J. Moll van Charante.

Die beiden Methylglykoside geben bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat oder von Zinkchlorid Tetraacetylterivate. Bei dem  $\alpha$ -Methylglykosid wurde der Versuch sowohl unter Anwendung von Natriumacetat, als auch von Zinkchlorid ausgeführt; in beiden Fällen erhielt Verf. denselben Körper. Beim Umkrystallisieren aus Benzol scheint das Acetylterivat des  $\alpha$ -Methylglykosides mit 1 Mol. Benzol zu krystallisieren, welches letzteres an der Luft entweicht. Auffallend ist das optische Drehungsvermögen der Acetylterivate: Während das spec. Drehungsvermögen der benzolfreien  $\alpha$ -Verbindung bei der Prüfung in alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D^{20} = +137^{\circ}17'$  beträgt, zeigt der in Benzol gelöste Körper ein spec. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = +173^{\circ}17'$ . Für das  $\beta$ -Derivat wurde in alkoholischer Lösung ein spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -27^{\circ}20'$  gefunden, während nach Königs und Knorr das spec. Drehungsvermögen des in Benzol gelösten  $\beta$ -Derivates  $[\alpha]_D^{16,5} = -27^{\circ}4'$  beträgt. Bei der Darstellung der Acetylbromglykose liiert nachstehendes Verfahren eine gute Ausbeute und führt rasch zum Ziele: 10 g Glykose und 40 g Acetylbromid giebt man in ein Kölbchen, welches mit einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler verbunden wird. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff vollzieht sich die Reaction, welche ohne Wärmezufuhr in etwa  $\frac{1}{2}$  Std. beendet ist. Das schwach gelb gefärbte Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, stark umgerührt und das Wasser einige Male erneuert, wobei die Acetylbromglykose gewöhnlich fest wird. Ist dies nicht der Fall, so wäscht man den Körper mit einer verdünnten Sodalösung, zerreibt ihn hierauf und saugt ihn an der Pumpe ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren der so erhaltenen Substanz aus Aether wird die Acetylbromglykose in schönen, bei 88—89° schmelzenden Nadeln erhalten. — Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Glykose erhielt Verf., allerdings unter Erhitzen, einen festen Körper, welcher wahrscheinlich aus Acetylchlorglykose besteht. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 42.)

### Ueber die Selbstersetzung des Nitrosobenzols.

Von Eug. Bamberger.

Bewahrt man eine benzolische Lösung des Nitrosobenzols bei gewöhnlicher Temperatur an einem hell belichteten Orte auf, so findet man nach einiger Zeit keine Spur des Nitrosobenzols (300 g) mehr vor, an seiner Stelle aber: Azoxybenzol (185 g), Nitrobenzol (13 g), Anilin (4,85 g), Hydrochinon (ca. 0,6 g), *o*-Oxyazobenzol (7,8 g), *o*-Oxyazoxybenzol (2,5 g), *iso-o*-oxyazoxybenzol (ca. 0,2 g), *p*-Oxyazoxybenzol (ca. 0,5 g), Wasser (unbestimmt), Harz (ca. 50 g), Aminophenole (Spuren), primäre, dampfvlüchtige Basen (Spuren). Diese Zersetzung, welche — allerdings ausserordentlich viel langsamer — auch im Dunkeln eintritt, entspricht in der Hauptsache der Veränderung, welche das Nitrosobenzol unter der Einwirkung wässriger Aetzlauge erfährt. — In wesentlich gleichartiger Weise zersetzt sich das Nitrosobenzol, wenn es ohne Zusatz eines Lösungsmittels einige Stunden in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd auf dem kochenden Wasserbade erhitzt wird. Aus 20 g wurden erhalten 13,4 g Azoxybenzol, 2 g Nitrobenzol, Spuren diazotirbarer Basen, 0,5—1 g Wasser, 2,57 g Phenole (davon rein isolirt: ca. 0,2 g *o*-Oxyazoxybenzol, ca. 0,05 g *p*-Oxyazoxybenzol), unbestimmte Mengen Harze, vielleicht ein wenig Azobenzol. — Auf die interessanten Ausführungen des Verf. über die Bildung von Azoxybenzol auch aus Phenylhydroxylamin etc. kann hier nicht eingegangen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1606.)

### Ueber die Synthese des *p*-Oxyazoxybenzols.

Von Eug. Bamberger und Walther Bernays.

Das *p*-Oxyazoxybenzol vom Schmp. 156—156,5°, welches bei der Selbstersetzung des Nitrosobenzols (*s. vorstehend*) oder unter der Einwirkung von wässriger Aetzlauge entsteht, haben die Verf. synthetisch erhalten durch Einwirkung von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin auf *p*-Nitrosophenol, Behandlung des Reactionsproductes mit Natronlauge und fractionirte Fällung mit Kohlensäure etc. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + NO \cdot C_6H_4 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4(OH) + H_2O$ . Es krystallisiert aus Benzol in hellgelben Nadeln. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1624.)

### Ueber die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoaminverbindungen.

Von Hans Mehner.

Als Hauptresultate der Arbeit giebt Verf. folgende an: Neben der erneuten Bestätigung der interessanten, schon P. Griess bekannten Thatsache, dass beim Kuppeln von  $X \cdot N_2Cl + Y \cdot NH_2$ , so weit sich hierbei Diazoaminverbindung bildet, dasselbe Product entsteht wie aus  $X \cdot NH_2 + Y \cdot N_2Cl$ , ist als hauptsächlichstes Resultat der vorliegenden

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 134.



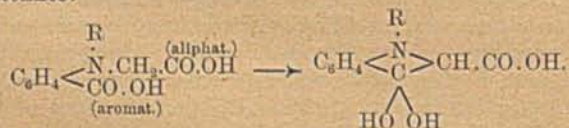
Arbeit die Feststellung der Thatsache zu betrachten, dass bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit einem Amin in wässerig-essigsaurer oder wässerig-neutraler Lösung nur dann lediglich die Diazoaminoverbindung entsteht, wenn das zu kuppelnde Amin Anilin oder ein solches ist, in dem die para-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, wie dies am *p*-Toluidin nachgewiesen worden ist. In allen anderen Fällen bildet sich gleichzeitig mehr oder weniger die isomere Aminoazoverbindung. In wässriger Lösung ist die Tendenz zur Bildung des Aminoazoproductes beim *o*-Toluidin nur gering, aber doch genügend stark, dass dasselbe neben der Diazoaminoverbindung zu fassen ist. Das *m*-Toluidin hat unter diesen Umständen eine so ausgesprochene Neigung, die Aminoazoverbindung zu bilden, dass die Diazoaminoverbindung ihr gegenüber in der Regel in den Hintergrund tritt. Substituenten im Kerne der Diazoverbindung üben, wenn sie sich in ortho-Stellung zur Diazogruppe befinden, einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Gang der Reaction aus. In diesem Falle bildet sich die Diazoaminoverbindung in reichlicherem Maasse. Wasserstoff-Ionen in der Lösung bewirken bei Aminen, die Neigung zur Bildung von Aminoazoverbindung haben, ein stärkeres Auftreten der letzteren. Auf die Wanderung der Diazogruppe hat, besonders zur Erklärung der Bildung auftretender Nebenproducte, mehrfach Rücksicht genommen werden müssen. Dabei hat sich im Allgemeinen die von Schraube und Fritsch<sup>5)</sup> aufgefundene Regel bestätigt, dass in neutraler Lösung (in saurer ebenso, nur in geringerem Maasse) eine Wanderung vom negativeren Rest zum positiveren stattfindet. Zur näheren Charakterisirung von Diazoaminoverbindungen sind ihre Phenylisocyanat-Additionsproducte, sowie deren Spaltungsproducte studirt worden. Auch hier hat sich Uebereinstimmung mit den früher constatirten Regelmässigkeiten ergeben. Bei einigen Diazoaminoverbindungen sind verschiedene Modificationen aufgefunden worden. — Zum Schluss giebt Verf. eine systematische Zusammenstellung der behandelten Diazoamino- und Aminoazoverbindungen. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 401.)  $\delta$

### Indoxylbildung aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

Von D. Vorländer.

Nach Versuchen von Vorländer und Weissbrenner<sup>6)</sup> wird die Condensation der Phenylglycincarbonsäure zu Indoxylderivaten durch Acylierung und Esterificirung der Säure erleichtert. Bei Fortführung dieser Versuche (in Gemeinschaft mit E. Mumme und A. Wangerin) wurde nachgewiesen, dass bei den Condensationen die sogenannte negative Natur der Acyle keine Rolle spielt. Ferner ergab sich aus dem Vergleiche der acyilirten Säuren mit den alkylirten Phenylglycincarbonsäuren,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$  dass die Indoxylbildung in Gegen-

wart alkalischer Condensationsmittel durch die wasserstoffreichen gesättigten Alkyle in gleichem, wenn nicht in stärkerem Maasse begünstigt wird, wie durch die sauerstoffhaltigen ungesättigten Acyle. — Den Einfluss, welchen die Esterificirung der Phenylglycincarbonsäure auf die Indoxylringschliessung ausübt, wird man am besten durch Annahme eines Zwischenproductes klar machen, welches wie bei der Aldolbildung durch Anlagerung des Methylens an das aromatische Carbonyl entstehen könnte:



Durch Esterificirung der beiden Carboxyle wird einerseits das Additionsvermögen des aromatischen Carbonyls, andererseits die reactive Wirkung des aliphatischen Carbonyls auf den Methylene Wasserstoff verstärkt, indem die Carbonylwirkung, welche vor der Esterificirung in der Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffs der Säure bzw. im Metall des Salzes zum Ausdruck kam, nun in anderer Richtung, im Additionsvermögen des Carbonyls und in der Beweglichkeit des Methylene Wasserstoffs thätig wird. In Uebereinstimmung mit dieser Theorie findet man, dass die Indoxylringschliessung mittels Alkalien weder durch Esterificirung des aromatischen Carboxyls, noch durch Esterificirung des aliphatischen Carboxyls erleichtert wird, sondern nur durch Darstellung der neutralen Ester, durch Umwandlung beider Carboxyle in Carboxalkyle. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1683.)  $\beta$

### Das krystallisirte Indoxyl.

Von D. Vorländer und B. Drescher.

Das Indoxyl wird als ein in Wasser lösliches, unbeständiges und leicht verharzendes Oel beschrieben, welches nicht analysirt werden konnte. Die Verf. haben nun aber beobachtet, dass das bräunliche Oel, welches sie durch Kohlendioxyd aus einer alkalischen Indoxyllösung ausgefällt hatten, schon bei Zimmertemperatur zu halbfesten, theilweise krystallinischen Klumpen erstarrte. Sie erhielten das Indoxyl sogar in schönen gelben Krystallen durch Zersetzung von Indoxylsäure mit warmem

<sup>5)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 287.

<sup>6)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 556.

Wasser unter Leuchtgas, Filtriren vom ungelösten Harz und Einstellen der gelben, grün fluorescirenden Lösung in Eiswasser. Der Versuch ist so leicht auszuführen, dass er sich für die Vorlesung eignet. Das Indoxyl schmilzt bei 85°; es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, besonders leicht in Aceton, sehr wenig in Petroläther. Es ist im Vacuum kaum destillirbar, verflüchtigt sich jedoch theilweise unzersetzt beim Erhitzen für sich oder mit schwach überhitztem Wasserdampfe (105—110°), die Dämpfe riechen faecalartig. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1701.)  $\beta$

### Ueber das Naphthofuran des Theers.

Von Boes.

Verbindungen des Furans mit Benzol und Naphthalin sind, auf pyrogenem Wege entstanden, im Steinkohlentheer vorhanden. Die Darstellung aus demselben war kurz folgende: Eine von Phenolen und Basen befreite Fraction vom Siedep. 282—292° wurde wiederholt destillirt und an Pikrinsäure gebunden, das Pikrat im Dampfstrom zersetzt und das Destillat wiederholt fractionirt. Der Antheil vom Siedep. 282—286° wurde nochmals über die Pikrinsäureverbindung gereinigt. Aus der gereinigten Fraction 282—286° schied sich das  $\beta$ -Naphthofuran in der Kälte ab. Nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in glänzenden weissen Nadeln erhalten vom Schmelzp. 60—61° und dem Siedep. 284—286°. Die Ausbeute betrug ca. 1 g aus 2 kg ursprünglicher Fraction. Das Pikrat wurde aus Alkohol in rothen Nadeln erhalten; Schmelzp. 140°. Das Monochlornaphthofuran, weisse glänzende Blättchen, schmilzt bei 55°. Der flüssige Antheil von der Fraction 282 bis 286° wurde von der  $\beta$ -Verbindung getrennt. Er ist ölig, hat das spec. Gew. 1,1502 bei 15° C.; Siedep. 282—284°. Die Ausbeute betrug 0,5 g aus 2 kg ursprünglicher Fraction. Der Körper erwies sich als  $\alpha$ -Naphthofuran. Die Farbe ist schwach gelb und das Oel stark lichtbrechend. Bei sehr starkem Abkühlen erstarrt die Verbindung, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig. Sie besitzt einen an Cumaron erinnernden Geruch und löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelb-grüner Farbe, die beim Erhitzen schmutzig blau-grün und dann blau-lila wird, wobei eine braun-rothe Fluorescenz auftritt. Die Chlorverbindung bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 47°. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 151.)  $\delta$

### Ueber die Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis.

Von R. Stoermer und B. Kahlert.

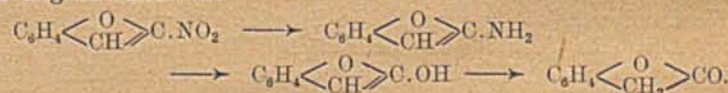
Unter den bei der Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis sich bildenden Producten haben die Verf. schon früher<sup>7)</sup> mit Sicherheit den *o*-Oxyphenyläthylalkohol und die *o*-Oxyphenylessigsäure nachweisen können. Die weitere Untersuchung hat noch Aufklärung über einige der übrigen Producte der Zersetzung gebracht. Unter den natronlöslichen Verbindungen haben die Verf. zunächst nunmehr das *o*-Aethylphenol aufgefunden und mit einiger Wahrscheinlichkeit die Bildung des *o*-Oxystyrols bzw. seines Polymerisationsproductes nachgewiesen. Unter den sodalöslichen Körpern fand sich, wie zu erwarten war, Essigsäure, deren Entstehung aus Alkohol die nur in geringem Maasse vor sich gehende Bildung der *o*-Oxyphenylessigsäure erklärt, und unter den alkalilöslichen Verbindungen das Hydrocumaron. In den höher siedenden Antheilen findet sich ein wahrscheinlich hydrirter Kohlenwasserstoff (möglicherweise Tetrahydronaphthalin), der noch durch sehr geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen verunreinigt ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1630.)  $\beta$

### Ueber das 1-Nitrocumaron

#### und eine eigenthümliche Umlagerung desselben.

Von R. Stoermer und B. Kahlert.

Das durch directes Nitriren des Cumarons mittels rauchender Salpetersäure entstehende (nach neueren Untersuchungen der Verf. in recht guter Ausbeute durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Bromcumaron erhaltliche) Nitrocumaron ist nicht zum Amidocumaron reducirt, es geht vielmehr beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure quantitativ in *o*-Oxyphenylessigsäure über. — Die Reaction vollzieht sich folgendermaassen:



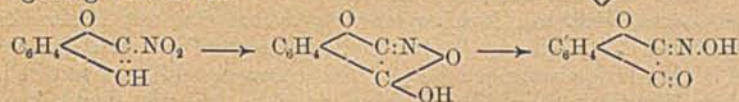
Das Nitrocumaron, welches die Nitrogruppe in 1-Stellung enthält, ist eine überaus reaktionsfähige Substanz. Beim Kochen mit Alkalien wird unter völliger Elimination eines Kohlenstoffatoms Salicylsäure gebildet. Um eventuell ein Zwischenproduct zu fassen, wurde in Natriumäthylatlösung gearbeitet, wobei das Nitrocumaron mit roth-brauner Farbe in Lösung geht. Beim Ansäuern der Lösung lässt sich dann neben salpetriger Säure auch Blausäure leicht nachweisen; neben Salicylsäure, Salicylaldehyd und anderen, braun gefärbten Substanzen wurde ferner ein schön krystallisirender Körper isolirt vom Schmelzp. 172°, welcher nur die Formel eines Isonitrosoketolactons

<sup>7)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1806.



oder Isonitrosocumaranon:

haben kann. Dieses Oximidoketolacton, welches die Verf. näher beschreiben, ist wohl durch folgende Umlagerung entstanden:



(D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1640.)

β

Ueber das Condensationsproduct aus Phenylacetylacetophenon und Resorcin. Von Carl Bülow und Hans Grotowsky. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1519.)

Studien in der Furan- und Pyrrol-Gruppe. (4 Abhandlungen.) Von Franz Feist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1537, 1545, 1556, 1558.)

Ueber die Constitution der Urazole. Von M. Busch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1562.)

Ueber *as-o*-Diaminodibenzylhydrazin. Von Th. Ulmer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1567.)

Zur Kenntniss der methylirten Pyrimidine. Von S. Gabriel und J. Colman. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1569.)

Zur Kenntniss der methylirten Pyrimidine. Von Julius K. F. M. Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1575.)

Ueber Acetalbildung mit Oxyäurenitrilen. Von R. Stollé. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1590.)

Ueber Betainurochlorat. Von Emil Fischer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1593.)

Ueber einige Amylester substituierter Phthalsäuren. Von W. Marckwald. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1602.)

Ueber hydroxylierte Azoxybenzole. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1614.)

Ueber das Anilidocitronanil und seine Abkömmlinge. Von Fr. Fichter und Ernst Preiswerk. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1626.)

Ueber das 1- und 2-Bromcumaron. Von R. Stoermer und B. Kahlert. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1633.)

Ueber Condensation von Pyrrolen und Pyrrolcarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden. (5. Abhandlung über Pyrrol-derivate.) Von Franz Feist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1647.)

Ueber Bromderivate des Chinophthalons. Von A. Eibner und H. Merkel. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1656.)

Zur Kenntniss des Glutakonsäureesters. Von Ferdinand Henrich. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1663.)

Studien über das Brasilin. Von St. v. Kostanecki und V. Lampe. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1667.)

Studien über das Brasilin. Von E. Bollina, St. v. Kostanecki und J. Tambor. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1675.)

Versuche zur Synthese von Oxyflavonolen. Von St. v. Kostanecki und J. Tambor. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1679.)

Ueber N-Alkylderivate der Phenylglycin-*o*-carbonsäure. Von D. Vorländer und E. Mumme. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1699.)

III. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate. 1. Abhandlung. Darstellung des *sym.-o,p*-Dinitrodiphenylmethans. Von Karl Schorlemmer. Darstellung des *o*-Nitrobenzophenons. Von A. v. Tschaloff. *sym.-o,p*-Diamidobenzophenon. Von Otto Benöhr. *sym.-o,p*-Dioxydiphenylmethan. Von Victor Wagner. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 305, 308, 310, 313.)

IV. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate. 2. Abhandlung. Ueber *sym.-Di-o*-dinitrodiphenylmethan. Von Karl Schnitzspahn. Ueber *Di-o*-dinitrodiphenylmethan und *Di-o*-dinitrobenzophenon. Von W. Bertram. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 315, 327.)

Ueber die Entschwefelung von Aryldithiocarbamaten. Von Gustav Heller und Wilhelm Bauer. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 365.)

Synthese von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigester. Von August Klages. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ kurz berichtet worden<sup>6)</sup>. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 387.)

Ueber *sym.-* und *asym.-*Triäthylbenzol. Von August Klages. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 394.)

Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Alkyloxysäuren. (Vorläufige Mittheilung.) Von R. von Walther. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 479.)

Ueber aromatische Arsenverbindungen (2. Abhandlung). Von A. Michaelis. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 141.)

Beitrag zur Chemie des Phenanthrens. Von A. Werner. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 248.)

Ueber einige Reactionen der Amidoxime. Von Hugo Schiff. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 357.)

Ueber die Constitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe und ihre Beziehungen zu den Azoniumkörpern. Von F. Kehrman. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 322, 1.)

Studien in der Reihe der Hydropyrrole. Von Herrmann Pauly. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 322, 77.)

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 231.

Bemerkungen zu Nef's Mittheilung über Bildung von 1,3-Decylglykol aus Isovaleraldehyd. Von Hugo Rosinger. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 322, 130.)

Phosphomannitsäure und Phosphomannitate. Von L. Portes und G. Prunier. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 457.)

Ueber das Sulfon des Dicyklopentadiens. Von J. Boes. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 340.)

Beobachtungen über die Chloramidobenzoësäure  $\text{COOH}:\text{Cl}:\text{NH}_2=1:2:3$ . Von A. Holleman. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 56.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Die Verwendung der Centrifuge für quantitative Analysen.

Von F. Steinitzer.

Die Centrifuge kann nach dem Verf. allgemeine Verwendbarkeit in der quantitativen Analyse finden, wenn man ein Schleudergefäß benutzt, mit welchem mittels Gummiringes und Bajonnetverschlusses ein zur Aufnahme des Niederschlages dienender Conus (siehe Fig. 1) verbunden werden kann. Das Schleudergefäß besteht aus einem Glasrohr, der Conus aus Glas, Porzellan oder Platin. Ein Glasconus eignet sich hauptsächlich für Niederschläge, welche mikroskopisch oder bakteriologisch geprüft werden sollen. Einen Conus aus Porzellan oder Platin verwendet man je nach der Beschaffenheit der Niederschläge an Stelle

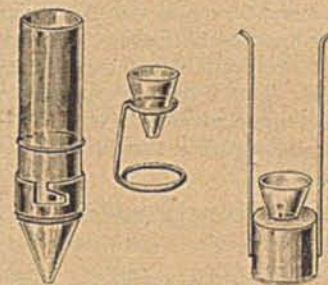


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

der entsprechenden Tiegel. Der Conus liegt auf dem unteren, abnehmbaren Theile des Verschlusses auf einem Lederringe. Die bei einer Analyse vorzunehmende Fällung wird am besten in dem Schleudergefäß selbst ausgeführt; muss die Fällung in der Wärme erfolgen, so erhitzt man den mit dem Schleudergefäß verbundenen Conus zweckmässig über einer kleinen Flamme, wobei zum Schutze des Gummis und des Leders über den Conus ein Stück durchlochtes Asbestpappe bis zum Verschlusse geschoben wird. Nach vollendeter Fällung centrifugirt man, giesst

die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab und wäscht hierauf aus, wobei die Waschflüssigkeit aufgegossen, umgeschüttelt, eventuell erhitzt und wieder centrifugirt wird. Nach dem letzten Abgießen des Washwassers trocknet und wägt man den Conus, wobei ein aus Aluminiumdraht gefertigtes Gestell (Fig. 2) als Lager des Conus dient. Zum Ausschleudern des Niederschlages genügt gewöhnlich 2 Min. langes Centrifugiren; beim Auswaschen des Niederschlages muss man jedoch 3—4 Min. lang centrifugiren, da sich die Niederschläge aus der Waschflüssigkeit schwieriger abscheiden. Ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht zu einer anderen Bestimmung erforderlich, so empfiehlt es sich, nach dem ersten Abgießen der Flüssigkeit den Conus von dem Schleudergefäße abzunehmen und das Auswaschen nur in dem Conus vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wird der letztere in einen aus einem ausgehöhlten Holzklötzchen mit zwei Messingblechhaltern (Fig. 3) bestehenden Halter gesetzt und ausgeschleudert. Fast immer genügt zweimaliges Waschen eines Niederschlages. Bisweilen bleibt auch nach längerem Ausschleudern eine geringe Menge des Niederschlages in der Flüssigkeit suspendirt; in diesem Falle reichen gewöhnlich einige Tropfen Alkohol aus, um die Spur Niederschlag zurückzuspülen. Der Vortheil des obigen Verfahrens vor der gewöhnlichen Methode besteht darin, dass das Auswaschen nur kurze Zeit dauert, dass der Niederschlag in den meisten Fällen nicht auf hohe Temperatur erhitzt werden muss, und dass jede Correctur in Wegfall kommt. Die nach dem Centrifugirverfahren ausgeführten Bestimmungen von Eisen, Magnesium, Chrom, Kupfer, Schwefelsäure, Chlor, Dextrose und Eiweiss im Harn ergaben gute Resultate. Die Centrifuge wird auch mit Vortheil zur Trennung von Flüssigkeiten, z. B. beim Ausschütteln von Alkaloiden, verwendet. Zu diesem Zwecke benutzt Verf. einen Scheidetrichter, welcher in die Centrifugenhülse eingesetzt werden kann. Da in dieser kein Platz für den Hahngriff ist, so verwendet man einen von dem Hahnstopfen abnehmbaren Hahngriff aus Blech, welcher mittels Feder in eine Nute des Stopfens greift, so dass letzterer gedreht werden kann. Vor dem Centrifugiren ist der Glasstößel des Scheidetrichters abzunehmen. Eine entsprechende Centrifuge mit 4 Einsatzröhren, sowie sämtliche hierzu erforderlichen Utensilien können von F. Hugerhoff in Leipzig bezogen werden. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 100.) *st*

##### Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure.

Von Wolf Müller.

Als ein Fällungsmittel für Schwefelsäure, das eine einfache und bequeme Zurücktitration erlaubt, empfiehlt Verf. das Benzidinchlorhydrat. Die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfates ist schon lange bekannt; wie Verf. bestimmte, lösen sich bei 25° 0,01—0,03 Proc. in Wasser. Diese Löslichkeit wird nach dem Massenwirkungsgesetze durch Zusatz sowohl von Schwefelsäure, als auch von Benzidinsalzen zurück-



gedrängt, so dass eine quantitative Ausfällung möglich ist. Andererseits sind Benzidinsalze von starken Säuren als Salze einer schwachen Base weitgehend hydrolysiert. In Folge dessen lässt sich die in einem Benzidinsalze gebundene Säure mit Barytwasser oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator vollständig scharf titrieren. Die Umsetzungsgleichung für ein beliebiges Sulfat und Benzidinchlorhydrat lautet folgendermassen:



Es fällt also für jedes Aequivalent Schwefelsäure ein Aequivalent Benzidin aus; gleichzeitig verschwinden die am Benzidinchlorhydrat gebundenen Wasserstoff-Ionen aus der Lösung. Verwendet man eine gemessene Menge Benzidinchlorhydrat im Ueberschuss und bestimmt die nach der Ausfällung im Filtrate zurückbleibende Menge, so entspricht die Differenz der vorhanden gewesenen Schwefelsäure. Verf. beschreibt eingehend die praktische Ausführung dieser Methode. Da Benzidinsulfat, in der Kälte gefällt, etwas Benzidinchlorhydrat mitreisst, wodurch der gefundene Werth für die Schwefelsäure zu gross ausfällt, so muss die Fällung in der Hitze vorgenommen werden. Die erhaltenen Resultate sind recht genau. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1587.)  $\beta$

### Zur Frage über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Thioessigsäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Von A. J. Freser.

Verf. bemerkt, dass die käufliche Thioessigsäure frei von Arsen im Handel zu haben ist. Eine arsenhaltige Säure kann durch Ueberdestilliren bei 92—98° C. vollständig arsenfrei erhalten werden. Eine Lösung des Ammoniumsulfates wird ex tempore dargestellt. Durch das thioessigsäure Ammonium werden selbst solche Arsenverbindungen momentan und vollständig gefällt, die zur Abscheidung mittels Schwefelwasserstoffs 24 bis 48 Std. bedürfen. (Dissert. St. Petersburg. 1902.)  $\alpha$

### Zur Kenntniss der Methylbestimmung nach Herzig und Meyer.

Von M. Busch.

Herzig und Meyer<sup>9)</sup> haben bekanntlich durch geeignete Modification der Zeisel'schen Methode der Methoxylbestimmung auch die quantitative Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Methyls ermöglicht. Nach den Untersuchungen von Herzig und Meyer sollte sich mit Hilfe des Zeisel'schen Apparates natürlich auch qualitativ entscheiden lassen, ob eine Methylgruppe an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, indem nur im ersten Falle die Reaction auf Jodmethyl eintreten kann, und man hat die Methode ja auch wiederholt zu dem gedachten Zwecke herangezogen. Verf. macht jedoch auf Grund einiger Versuche darauf aufmerksam, dass man das Ergebniss derartiger Bestimmungen mit einiger Vorsicht aufzunehmen hat. Hinsichtlich der Brauchbarkeit des Zeisel'schen Apparates für die Entscheidung zwischen Methoxyl und Methylimid ergibt sich, dass zwar bei negativem Ausfall der Probe die Abwesenheit von Methoxyl als bewiesen gelten kann, während im anderen Falle nicht ohne Weiteres ein eindeutiges Resultat erlangt wird. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1565.)  $\delta$

### Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Waxes.

Von S. Fokin.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von festen Fetten nach Fresenius und Schulze besteht darin, dass das geschmolzene Fett in eine 2—3 cm hohe Schicht von 60—90-proc. Alkohol geträpelt wird. Die erhaltenen Fettkügelchen werden alsdann in Alkohol gebracht, der so weit verdünnt wird, dass dieselben schwimmen. Da man beim Wachs schwer regelmässige Kugeln erhält und die anhängende Luftmenge verschieden sein kann, werden bei der Bestimmung unter einander nicht übereinstimmende Zahlen erhalten, daher ist es besser, aus dem zu untersuchenden Stück Wachs aus dem Inneren mit einem Messer Würfel zu schneiden, die Ecken abzukanten und nach dem Erwärmen in 40 bis 45° heissem Wasser in der Hand Kugeln zu formen. Eine ganz regelmässige kugelige Form ist nicht nöthig, doch müssen die Flächen glatt sein, der Durchmesser der Kugeln soll 1—2 cm betragen. Vor der Bestimmung müssen die Kugeln 2—3 Std. abkühlen und werden dann in ca.  $\frac{1}{2}$  l Alkohol vom spec. Gew. 0,95—0,97 gebracht, was für die Verdünnung oder Verstärkung des Alkohols am bequemsten ist. Das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit dem Wachs wird daran erkannt, dass die Kugeln in jeder Tiefe der Flüssigkeit schwimmen, oder was richtiger ist, es wird der Punkt bestimmt, bei dem die Kugeln ein schwaches Bestreben zeigen, an die Oberfläche zu steigen, und der zweite Punkt, wo sie auf den Boden zu sinken streben. Aus diesen beiden Zahlen wird das arithmetische Mittel genommen. Zeigen sich an den Kugeln Luftblasen, so wird ein wenig in den Fingern gerollt. Es folgen die Analysen von 5 Proben Bienenwachs und die Bestimmung ihres specifischen Gewichtes bei 21° C., aus denen hervorgeht, dass die Kugeln nach der Vorbereitung mindestens 3 Std. liegen müssen, die Erhöhung des specifischen Gewichtes betrug nach 3 Std. 0,002—0,003. (Westn. shirow. weschtsch. 1902. 3, 97.)  $\alpha$

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1894. 18, 51, 1822; 1895. 19, 1229; 1897. 21, 580; Monatsh. Chem. 1894. 15, 613; 1895. 16, 599.

### Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Oel mit Mineralöl. 2. Mittheilung.

Von J. Marcusson.

Vom Verf. sind vor einiger Zeit<sup>10)</sup> zwei Wege beschrieben worden, nach denen sich aus Mischungen von fettem Oel mit Mineralöl die natürlichen unverseifbaren Bestandtheile der fetten Oele, d. h. Cholesterin und Phytosterin, abscheiden lassen. Ein weiterer, bei Gegenwart beliebiger dicker Mineralöle brauchbarer Weg ergiebt sich aus der bekannten Beobachtung<sup>11)</sup>, dass die höheren Alkohole der fetten Oele aus alkoholischer Seifenlösung durch Petroläther nur unvollständig, aus wässriger oder schwach alkoholischer Seifenlösung dagegen leicht durch Aethyläther ausgezogen werden. Hiernach wird das zu untersuchende Oelgemisch zunächst mit alkoholischer Kalilauge zwecks Verseifung des vorhandenen fetten Oeles gekocht. Die Seifenlösung wird mit dem gleichen Raumtheil Wasser versetzt, nach Spitz und Hönig in bekannter Weise durch mehrfaches Ausschütteln mit Petroläther vollständig vom Mineralöl befreit und hierauf zur Entfernung des Alkohols eingedampft. Der Rückstand, welcher nun neben der Fettseife nur noch die höheren Alkohole enthält, wird mehrfach mit Aethyläther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung werden die höheren Alkohole durch Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in bekannter Weise rein erhalten. Die beschriebene Trennung der höheren Alkohole vom Mineralöl ist selbstverständlich nicht quantitativ. Sie genügt aber bei einer Ausgangsmenge, die etwa 100 g fettem Oel entspricht, zur qualitativen Nachweise der thierischen oder pflanzlichen Abkunft des fetten Oeles und bis zu einem gewissen Grade auch zur Erkennung von Gemischen beider Oele neben Mineralöl. Das Verfahren wurde vom Verf. in zwei Fällen erprobt. (Mith. Königl. Techn. Versuchsanst., Berlin 1901. 19, 259.)  $\delta$

### Eine Methode zum qualitativen Nachweis von Pentosen im Harn unter Ausschluss der Glykuronsäuren.

Von K. von Althaus.

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge gehen sowohl Pentosen als auch Glykuronsäuren in Benzoyl ester über. Werden diese durch Natriumäthylat verseift, so scheiden sich die Glykuronsäuren aus, während die Pentosen in Lösung bleiben. Der positive Ausfall der Phloroglucin- oder Orcinprobe im Filtrate ist dann nur auf Pentosen zu beziehen. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 417.)  $\beta$

### Das Vorkommen von Traubenzucker im Harn der Nichtdiabetiker. 2. Mittheilung. Gährung in der Torricelli'schen Leere.

Von Th. Lohnstein.

Die Gährungsmethode hat bei Anwendung des vom Verf. beschriebenen Saccharimeters eine Fehlerquelle darin, dass der Harn Sauerstoff aus dem überstehenden abgesperrten Luftvolumen absorbiert. Durch gewisse Vorsichtsmaassregeln lässt sich der hieraus entspringende Fehler auf ein Minimum reduciren. Vollständig beseitigt wird er, wenn man die Gährung im Torricelli'schen Vacuum vor sich gehen lässt, das Gemisch von Harn und Hefe also auf das abschliessende Quecksilber bringt. Auch für die Harnstoffbestimmung nach Knop-Hüfner lässt sich diese Modification verwerthen. (Allg. med. Centralztg. 1902. 71, 467, 479.)  $\beta$

### Alkalität der Rohzucker.

Von Herberger.

Seine Bedenken gegen Phenolphthalein als Indicator fasst Verf. nochmals ausführlich, unter Darlegung seiner älteren und neusten Erfahrungen, in einem ausgedehnten, theilweise sehr unklaren Aufsatz zusammen. (D. Zuckerind. 1902. 27, 640.)  $\lambda$

### Alkalität der Rohzucker.

Von Lauterbach.

Verf. erklärt die Angaben Rössiger's für irrig und seine Versuche für unzuverlässig und kommt auf seine eigenen Erfahrungen zurück, nach denen sich beim längeren Lagern der Rohzucker Bicarbonate bilden und das dem Rohzucker anhaftende Wasser sich mit Kohlensäure sättigt, weshalb man eben vor der Titration erhitzen muss, um diese Säure auszutreiben und die Bicarbonate zu zerlegen. (D. Zuckerind. 1902. 27, 653.)  $\lambda$

### Alkalität der Rohzucker.

Von Lauterbach.

Am Phenolphthalein ist unbedingt festzuhalten, entgegen den oft irrthümlichen Ausführungen Herberger's u. A. Alle Differenzen fallen weg, wenn die Lösungen vor der Titration bis zur völligen Verjagung der Kohlensäure erhitzt werden. (D. Zuckerind. 1902. 26, 780.)  $\lambda$

Ueber die indirecte Bestimmung der Alkalien im Wasser. Von W. W. Fisher. (The Analyst 1902. 27, 137.)

Volumetrische Bestimmung des Dinatriummethylarsinates. Von Elie Fallières. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 466.)

Aschenbestandtheile der Rübe. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1213.)

Bestimmung organischer Stoffe im Kesselspeisewasser. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1222.)

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 119.

<sup>11)</sup> Bömer: Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussmittel 1898. 1, 36.



## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Ein empfindliches Verfahren zum Nachweise von Formaldehyd.

Von C. Arnold und C. Mentzel.

Als empfindliches Reagens auf Formaldehyd empfehlen die Verf. salzsaures Phenylhydrazin und Eisenchlorid in alkoholischer Lösung. Fügt man zu 5 ccm einer alkoholischen Flüssigkeit 0,03 g salzsaures Phenylhydrazin und 4 Tropfen einer Eisenchloridlösung und unter Köhlen 10—12 Tropfen conc. Schwefelsäure, so tritt bei Gegenwart von Formaldehyd sofort eine Rothfärbung der Lösung ein. Auf diese Weise gelingt es, 1 Th. Formaldehyd in 40000—50000 Th. Flüssigkeit nachzuweisen. Liegt eine wässrige Lösung zur Untersuchung vor, so muss man, um den entstehenden Niederschlag in Lösung zu bringen, eine genügende Menge Alkohol oder mehr Schwefelsäure hinzusetzen. Zum Nachweise von Formaldehyd in Nahrungsmitteln wird in folgender Weise gearbeitet: Von Hackfleisch oder Wurst schüttelt man 5 g eine Minute lang mit 10 ccm absolutem Alkohol, filtrirt und behandelt das Filtrat in obiger Weise. Enthält das Nahrungsmittel keinen Formaldehyd, so bleibt das Filtrat gelb. Handelt es sich um den Nachweis von Formaldehyd in Fetten, so werden je 5 g derselben mit 10 ccm officinellm Alkohol unter Umschütteln bis zum Schmelzen erwärmt und das Erwärmen und Schütteln noch  $\frac{1}{2}$  Minute fortgesetzt, ohne dass der Alkohol in's Sieden kommt; nachdem das Fett zusammengelaufen ist, kühlt man die Flüssigkeit mit Wasser, giesst alsdann die über dem erstarrten Fette stehende alkoholische Lösung durch ein trockenes Filter und prüft das Filtrat in bekannter Weise. Bei Milch werden 10 ccm mit 10 ccm absolutem Alkohol kräftig geschüttelt; alsdann lässt man absetzen und prüft das Filtrat. In hellen Bieren lässt sich Formaldehyd direct nachweisen; bei dunklen Bieren versetzt man 5 ccm in einem graduirten Reagensglase mit den Formaldehyd-Reagentien und betrachtet den Schaum, sicherer ist es jedoch, mit Aether auf 10 ccm aufzufüllen und auszuschütteln, wobei der roth färbende Körper in den Aether übergeht. Von der ätherischen Lösung werden  $2\frac{1}{2}$  ccm in ein trockenes Reagensglas abgehoben,  $1\frac{1}{2}$  ccm Alkohol und 1 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzugegeben. Bei reinem Bier erhält man höchstens eine schwache, bei Gegenwart von Formaldehyd dagegen eine deutliche Rothfärbung. Auf diese Weise ist man im Stande, in dunklem Biere, sowie in der Milch 1 Th. Formaldehyd in 10 l, bei hellen Bieren sogar 1 Th. des Aldehyds in 15 l, bei Fleisch, Wurst und Fetten 1 g Formaldehyd in 5 kg des Nahrungsmittels nachzuweisen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel 1902. 5, 353.) *st*

### Ueber Stärkebestimmungen.

Von O. Lietz.

Verf. empfiehlt folgende Methoden: A. Die zu untersuchende Substanz enthält wenig Cellulose. Man giebt je nach dem Stärkegehalte 2—10 g in einen etwa 500 ccm fassenden Kolben, fügt 75 ccm einer alkoholischen Kalilauge (aus 5 Th. KOH und 90 Th. Alkohol dargestellt) hinzu und erwärmt im Wasserbade 20 Minuten am Rückflusskühler. Der etwas erkaltete Inhalt wird durch eine mit Asbest belegte Siebplatte mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abfiltrirt, mit 70-proc. heissem Alkohol nachgewaschen und dann der Rückstand mit dem Asbest in den Kolben zurückgebracht. Die an der Trichterwand haftenden Theilchen werden mit heissem Wasser in den Kolben gespült, auf 200 ccm aufgefüllt und unter Zusatz von 20 ccm Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Std. im Wasserbade invertirt. Dann wird schnell abgekühlt, annähernd mit Kalilauge neutralisirt bis zur schwach sauren Reaction, auf 300 ccm aufgefüllt und in 25 ccm die Dextrose nach Allihn bestimmt und auf Stärke umgerechnet. — B. Die Substanz enthält Cellulose in grösserer Menge. Man giebt den Rückstand, der nach der Behandlung mit der alkoholischen Kalilauge (wie oben) bleibt, in den Kolben zurück, fügt 30—60 ccm einer 3—5-proc. wässrigen Kalilauge hinzu und erwärmt im Wasserbade, bis sich die Masse zum grössten Theile gelöst hat. Dann füllt man auf 400 ccm auf, filtrirt 200 ccm ab, neutralisirt mit Salzsäure, setzt noch 20 ccm Salzsäure hinzu, invertirt  $2\frac{1}{2}$  Std. wie oben und bestimmt, je nach dem Stärkereichtum der betr. Substanz, in 25 oder 50 ccm die Dextrose. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 153.) *s*

### Die Backfähigkeit des Weizens und ihre Bestimmung.

Von A. Maurizio.

Nach den Untersuchungen des Verf. geben das Auswaschen des Klebers und die Bestimmung seiner Backfähigkeit und Steigkraft durch Backen im Aleuometer, Backofen, Oelbade etc. keinen sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Backfähigkeit. Im Allgemeinen entspricht zwar der grösseren Menge des Klebers ein grösseres Brotvolumen. Entscheidend ist wohl nur die Qualität des Klebers, wie die Backversuche mit angeblich schlecht backfähigem Weizen von geringem Klebergehalte und solche mit Mehlen guter Qualität beweisen. Wenn auch die übliche praktische Schätzung des Klebers wohl geeignet ist, bis zu einem gewissen Grade ein Urtheil über die Backfähigkeit zu geben, so sind doch die sie bedingenden Eigenschaften des Klebers wissenschaftlich nicht zu formuliren. Die chemischen Methoden zur Prüfung der Backfähigkeit von Robine und Girard sind unzuverlässig. Weder die Mengen der

in Auszügen aus Kleber und Mehl gewonnenen Körper, noch das spec. Gewicht der auf verschiedene Weise hergestellten Lösungen in Essigsäure und alkoholischer Kalilauge lassen ein Urtheil über den bäckereischen Werth eines Mehles zu. Die Prüfung der Backapparate ergab, dass ein grosser Theil derselben den einfachsten Anforderungen, die man an einen kleinen Backofen stellt, nicht genügt. Die Bestimmung des Volumens des Brotes wie der Versuchsbrötchen, die bisher mit Maisgries, Glasperlen und dergl. in Blechgefässen ausgeführt wurde, ist in Folge der ungleichen Lagerung, sowie der Unregelmässigkeit der Form dieser Körper zu verwerfen. Das Volumen des gegohrenen Teiges und des fertigen Brotes hängt nicht ab von der absoluten Menge der durch die Hefe erzeugten Kohlensäure, sondern von der wechselnden Fähigkeit der Teigmassen, verschiedene Gasmengen so lange eingeschlossen zu halten, bis der Kleber gerinnt. Geringe Mehle erleiden schon während der Gährung; Mehle besserer Qualität erst beim Backen Gasverluste. Es wäre von Vortheil, wenn man die ersteren daran hindern könnte, während andererseits das Brotvolumen ein gewisses Maximum nicht überschreiten darf, ohne die Qualität zu beeinträchtigen. Der gegohrene Teig verschiedener Mehle giebt zwar eine Abstufung der Volumina. Die Unterschiede sind aber viel kleiner als diejenigen der Brötchen gleicher Mehle, und der Gährversuch kann nicht den Backversuch ersetzen; auch laufen die Volumina des Teiges nicht parallel mit denjenigen der Brötchen. Die Versuche von Hays und Bross, Boutroux u. A. sind für die Beurtheilung der Backfähigkeit nicht zu verwerthen. Das spec. Gewicht des Brotes ist ein vorzügliches Mittel zur Erkennung der Backfähigkeit des Mehles und der Körner. Producte bester Qualität haben ein spec. Gew. von 0,23—0,28, mittlerer Qualität bis 0,35, geringer Qualität 0,46 und mehr. (Landw. Jahrb. 1902. 31, 179.) *w*

### Verfälschter Safran.

Von H. Kreis.

Verf. untersuchte in Basel confiscirte Safransurrogate; dieselben enthielten neben wenig Safran Sandelholz und Saflor, aber vorzugsweise einen Theerfarbstoff, das  $\beta$ -Naphtholorange. Letzteres ist das Natriumsalz einer Sulfosäure des Benzolazo- $\beta$ -naphthols, wegen dessen Löslichkeit das Surrogat zum grössten Theile in Wasser löslich war. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 210.) *s*

## 6. Agricultur-Chemie.

### Ueber den Werth der Torfasche als Düngemittel.

Von Boes.

Guter Brenntorf soll möglichst arm an Aschebestandtheilen (0,64 Proc.) sein. Die aschereichen Torfe sind weniger als Brennstoff als vielmehr zum Düngen durch ihre Aschen von Werth, und es nimmt die Asche des Torfes eine der ersten Stellen ein unter den Rückständen der einzelnen Brennmaterialien. Die werthbestimmenden Bestandtheile, Kali, Phosphorsäure, ferner Kalk, Magnesia und Eisen, sind in der Form vorhanden, wie sie für die Ernährung der Pflanzen nothwendig sind. Die Torfasche kommt in 3 Hauptarten vor, reich an Kalk, an Eisen und Kalk und drittens reich an Gyps. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 150.) *d*

### Kalk-Verwendung beim Rübenbau.

Von Hollrung.

Angesichts der trefflichen chemischen, mechanischen und pathologischen Einwirkung des Kalkes auf den Boden wird im Allgemeinen den Böden noch bei Weitem nicht genug Kalk zugeführt und oft auch nicht zur günstigsten Zeit, nämlich schon vor Eintritt des Winters. In dieser Hinsicht sind, unter Berücksichtigung der localen Verhältnisse, meistens noch grosse und beachtenswerthe Fortschritte zu erzielen. (D. Zuckerind. 1902. 27, 816.) *z*

### Rübenanbau-Versuche.

Von Schlüter.

Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass alle Güter mit ausgedehntem Rübenanbau gut daran thun, neben einer guten frühreifen auch eine gute spät reifende Sorte zu cultiviren, der also Zeit bleibt, noch nach Beginn der Ernte völlig auszureifen und nachzuwachsen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 676.) *z*

### Culturversuche mit Beta.

Von Proskowetz.

In Fortsetzung seiner höchst interessanten Versuche, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muss, gelang es dem Verf. nunmehr, auch die bisher völlig resistent gebliebene indische wilde Beta patula in die Culturform überzuführen, so dass auch diese nicht als „echte Art“ anzusehen ist. Veränderungen des Standortes und Durchfrieren der Samen hatten hier, ganz im Sinne der Mutationstheorie von De Vries, plötzliche, tiefgehende Veränderungen der ganzen Pflanze zur Folge, die sich auf den gesammten Habitus, die Farbe (Wechsel Grün-Roth), die Lebensdauer (Zwei- statt Einjährigkeit) und die chemische Zusammensetzung (Abnahme des Kalis, Zunahme der Phosphorsäure) bezogen. (Oesterr.-ung. Ztschr. Zuckerind. 1902. 31, 303.) *z*



**Melassen-Verfütterung.**

Von Preissler.

Verf. bespricht die Vortheile und den mannigfachen Nutzen dieser Verfütterung, die, ebenso wie jene der Nachproducte, unbedingt in weitestem Maasse durchgeführt werden muss und zur Gesundheit der Industrie Wichtiges beitragen kann. (Bl. Rübenbau 1902. 9, 118.) *l*

**Verwerthung der Abwässer.**

Von Stentzel.

Verf. weist auf die Möglichkeit einer Verwendung dieser Wässer als Düngemittel und als Mittel zur Nematoden-Bekämpfung hin und erörtert die Wichtigkeit dieser Aussichten. (Bl. Rübenbau 1902. 9, 113.) *l*

Ueber die Bestandtheile des Maismarks und des Hollundermarks und das gleichzeitige Vorkommen von Araban und Xylan in den Pflanzen. Von C. A. Browne jr. und B. Tollens. Hierüber ist bereits im Wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“<sup>12)</sup> berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1457.)

**7. Pharmacie. Pharmakognosie.****Ueber die Phenolfärbung.**

Von J. Boes.

Verf. nimmt an, dass ein Isophenol die Ursache der Rothfärbung der Carbonsäure ist, und dass dem Theerphenol geringe Mengen dieser isomeren roth werdenden Phenolform anhaften. Versuche, dieses isomere Phenol zu isoliren, führten bisher nicht zum Ziele, jedoch gedenkt Verf., dieselben fortzusetzen. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 341.) *s*

**Bemerkung über Reichard's****„Silber“-Methode für die Bestimmung des Morphins im Opium.**

Von Philip Schidrowitz.

Reichard<sup>13)</sup> hat ein Verfahren für die Bestimmung des Morphins im Opium empfohlen, welches im Wesentlichen in der Bestimmung durch Wägen des metallischen Silbers besteht, das durch die reducirende Wirkung des Alkaloides auf eine ammoniakalische Silberlösung erhalten wird. Verf. hat diese Methode nachgeprüft und erklärt sie in der vorgeschlagenen Form in jeder Beziehung für ganz unbrauchbar. (The Analyst 1902. 27, 117.) *r*

**Vergleichende****Untersuchungen über chinesischen und europäischen Rhabarber.**

Von S. Jakabhazy.

Nach Tschirch beruht die Wirkung des Rhabarbers auf den darin enthaltenen Oxymethylantrachinonen, der Chrysophansäure (Dioxymethylantrachinon) und dem Emodin (Trioxymethylantrachinon), Körpern, welche auch in anderen abführend wirkenden Drogen, wie Aloë, Frangula, Senna, vorkommen. Die vergleichende Untersuchung des Verf. hat nun ergeben, dass der chinesische Rhabarber den europäischen nicht nur an Extractivstoffen übertrifft, sondern auch an allen anderen Bestandtheilen. Besonders auffallend ist der hohe Gehalt des chinesischen Rhabarbers an Emodin und Chrysophansäure. Es ergaben z. B. 3 chinesische Sorten 1,31—1,70 Proc. Emodin und 2,92—3,71 Proc. Chrysophansäure, während bei 3 europäischen Sorten 0,38—0,47 Proc. Emodin und 0,54—0,74 Proc. Chrysophansäure erhalten wurden. In jeder Beziehung am gehaltvollsten erwies sich Shensi-Rhabarber. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 553, 585.) *s*

**Das flüchtige Oel aus Pseudocymopterus anisatus.**

Von J. W. Brandel.

Eine als Pseudocymopterus anisatus (Gray) C. & R. erkannte Pflanze wurde von H. W. Hillyer in den Gebirgen bei Irondale, Colo., in einer Höhe von ca. 7500 Fuss, einige 30 Meilen westlich von Denver aufgefunden. Einheimisch ist die Pflanze in den Gebirgen von Colorado, Utah und Nevada, sowie nordwärts. Geruch und Geschmack der Früchte erinnert stark an Anis. Die ganze Pflanze wurde vom Verf. mit Dampf destillirt, wobei 4 ccm eines leichten, citronengelben Oeles mit deutlich anisartigem Geruche erhalten wurden. Das spec. Gewicht fand Verf. zu 0,978 bei 20°. Das Oel erstarrte bei niedriger Temperatur nicht, was auf die Gegenwart von Methylchavicol zurückzuführen sein dürfte, oder auf Substanzen, welche die Krystallisation des vorhandenen Anethols verhindern. Die Untersuchung des Oeles soll an frischen Früchten fortgesetzt werden. (Pharm. Review 1902. 20, 218.) *r*

**Ueber Bestandtheile der Blüten des Kaffeebaumes.**

Von L. Graf.

Die Blüten, welche Verf. untersucht hat, waren von gelblich-brauner Farbe, sie besaßen angenehmen würzigen Geruch und intensiv bitteren Geschmack. Der ätherische Auszug aus den Blüten lieferte Krystalle, welche mit Coffein identificirt wurden. Der Gehalt an letzterem wurde quantitativ zu 0,92 Proc. festgestellt. Die mit Aether erschöpften Kaffeeblüthen wurden getrocknet und mit Methylalkohol am Rückflusskühler mehrere Male ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde eingeengt und mit Aether versetzt, wobei ein hellbrauner flockiger Nieder-

schlag entsteht. Die Fällung wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet und auf Kaffeegerbsäure untersucht, doch liess sich die erhaltene Substanz wegen ihrer geringen Menge nicht genau also solche identificiren. Ausserdem konnte in den Kaffeeblüthen Phytosterin und ein reducirender Zucker (Dextrose oder Lävulose) nachgewiesen werden. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 148.) *d*

**Vorläufige Mittheilung über die Buhimbirinde aus Kamerun.**

Von C. Hartwich.

Diese stark nach Asa foetida bzw. Knoblauch riechende Rinde stammt von einer Leguminose, Scorodophloeus Zenkeri, Kameruns. Es wurde ein ätherisches Oel von bräunlicher Farbe daraus erhalten, welches schwefelhaltig, aber stickstofffrei war. Welcher Körper das ätherische Oel liefert, konnte noch nicht ermittelt werden, wohl aber dass derselbe nicht kaliumhaltig ist, wie im Senf. Verf. erwartet grössere Mengen der Rinde zu eingehenderer Untersuchung. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 339.) *s*

**Zum Nachweise von Bombay-Macis.**

Von P. Schindler.

Eine sichere Reaction, um einen Zusatz von Bombay-Macis zu Banda-Macis zu erkennen, lässt sich auf folgende Beobachtung gründen: Schüttelt man in einem Reagirzylinder zerriebene Banda-Macis mit etwa der 10-fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, lässt einige Minuten absitzen, decantirt und filtrirt ab und wiederholt das Ausziehen mit Alkohol 5 Mal, so zeigt wohl der erste Auszug starke Farbenreaction mit Kaliumchromatlösung, Ammoniak oder Bleiessig. Die farbigen Niederschläge werden aber bei den nächsten Auszügen immer schwächer und bleiben beim 4. und 5. Auszuge ganz aus. Stellt man gleichzeitig dieselben Manipulationen mit zerriebener Bombay-Macis an, so werden die Auszüge 1—5 die gleiche Reaction zeigen, beim Bleiessigniederschlag kann man sogar beobachten, dass die späteren Auszüge feuriger roth gefärbt sind als die ersten. Die beschriebenen Reactionen treten bei einer Mischung von 90 Th. zerriebener Banda-Macis mit 10 Th. zerriebener Bombay-Macis noch so intensiv auf, dass anzunehmen ist, dass ein Zusatz von weit weniger als 10 Proc. Bombay-Macis noch zu erkennen sein wird. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 152.) *d*

Ueber Vasogene und Vasolimente. Von P. Welmans. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 375.)

Ueber Suppositorien-Kapseln. Von J. Lehmann. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 377.)

Ueber Phosphorleberthran. Von O. Schweissinger. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 259.)

Mittheilung über 1. Kaffeeproben, welche Stärkezusatz enthalten, 2. eine Probe künstlicher Kaffeebohnen. Von Cecil H. Cribb. (The Analyst 1902. 27, 114.)

Unechter Weinsteinrahm. Von J. White. (The Analyst 1902. 27, 118.)

Ueber die Zusammensetzung des Vasogens. Von J. Lutschinski. (Westn. shirow. weschtsch. 1902. 3, 98.)

**8. Physiologische, medicinische Chemie.****Enthalten die keimenden****Samen peptonisirende oder andere proteolytische Enzyme?**

Von Th. Bokorny.

Der Eiweisszerfall in keimenden Samen ist ein rapider; mit erstaunlicher Geschwindigkeit werden die dort abgelagerten, oft grossen Proteinkörner gelöst und zersetzt. Wenn aber die Proteinkörner der ruhenden Samen bei der Keimung gelöst und wanderungsfähig gemacht werden, so muss eine chemische Umwandlung mit denselben vor sich gehen; es ist an eine Verwandlung in Pepton, das ziemlich leicht diosmirt, oder in einfache Amidokörper, wie Asparagin, Leucin, Tyrosin etc., zu denken. Beide Umwandlungen können chemisch durch Kochen mit verdünnten Säuren oder physiologisch durch proteolytische Enzyme herbeigeführt werden. Die ruhenden Samen enthalten keine einfachen Amidokörper, wohl aber die gekeimten. Es fragt sich nun, ob diese Amidokörper enzymatisch entstehen, oder durch die gewöhnliche Protoplasmathätigkeit, welche ja zweifellos auch zur Zersetzung von Eiweiss- und anderen Körpern führen kann. Zunächst wurde untersucht, ob echte Peptone in keimenden Samen sicher nachzuweisen sind, dann ob peptische Enzyme, welche eine Spaltung der Eiweisskörper bis zu Pepton als hauptsächlichstem Endproduct bewirken, wie im Thierkörper auch in keimenden Samen vorkommen. Diese Versuche ergaben, dass beim Keimen aus den Eiweissstoffen der Samen Albumosen, dann einfache Amidokörper entstehen, welche letztere von verschiedenen Forschern schon beschrieben worden sind. Echte Peptone fand Verf. in keimenden Samen ebenso wenig wie in ruhenden. Die Untersuchungen lassen weiter schliessen, dass, wenn getrocknete Keimlinge der Selbstverdauung überlassen werden, ein proteolytisches Enzym thätig ist, welches Albumosen in einfache Amidokörper verwandelt, nicht aber ein solches, das genuine Eiweisskörper in Albumosen umwandelt. Da die Albumosen in keimenden Samen auftreten, in ungekeimten Samen aber nicht gefunden werden, so

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 857.<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 816.



muss sich während der Keimung ein Enzym bilden, welches die Globuline der Proteinkörper angreift und in Albumosen verwandelt. Da ferner die Amidokörper Asparagin, Leucin, Tyrosin etc. nur in gekeimten Samen sich finden, nicht in ungekeimten, so ist wahrscheinlich, dass auch solche Enzyme während der Keimung auftreten, welche die Albumosen in jene einfachen Amidokörper verwandeln. Die Frage nach dem Auftreten eines peptischen Enzymes bei der Keimung der Samen ist durch die chemische Untersuchung, welche ein Fehlen der echten Peptone in Keimlingen in allen Fällen dargethan hat, in negativem Sinne entschieden. Hingegen lässt sich ein tryptisches Enzym neben einem das Globulin in Albumose umwandelnden vermuthen. Ersteres spaltet die Albumose bis zu einfachen Amidokörpern, während peptische Enzyme das Eiweiss nur bis zu Pepton hydratisiren. Versuche, die proteolytischen Enzyme aus Keimlingen zu isoliren, haben vielfach widersprechende Resultate geliefert. (Arch. Physiol. 1902. 90, 94.)

#### Zymasebildung in der Hefe.

Von Eduard Buchner und Albert Spitta.

Die Verf. haben nach einer der von Albert beschriebenen Behandlung mit Alkohol-Aether („Dauerhefe“) im Wesentlichen entsprechenden, nur etwas modificirten Methode den Zymasegehalt der Hefezellen während des Regenerirungsvorganges verfolgt. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Albert zeigte sich auch jetzt wieder die auffallende Thatsache, dass die Hefe im Augenblicke höchster Schaumbildung, also intensivster Gährthätigkeit (zwischen der 4. und 8. Stunde), weniger Zymase enthält. Man wird sich aber doch vorstellen müssen, dass die Production der Zymase zu dieser Zeit ein Maximum erreicht; die Zymase wird aber nicht aufgespeichert, sondern wieder zerstört, entweder durch proteolytisches Enzym oder, was weniger wahrscheinlich ist, durch die Gährerregung selbst. Um die erhöhte Production von Zymase nachzuweisen, haben die Verf. die Hälfte jeder Hefenprobe vor der Verarbeitung auf Dauerhefe 2—3½ Std. in ausgewaschenem und abgepresstem Zustande bei niedriger Temperatur gelagert. Der Zymasegehalt stieg, wie erwartet, bei Hefe, die während der höchsten Gährthätigkeit entnommen und nachher gelagert war, innerhalb 2—3½ Std. in einem Falle um 35, im anderen sogar um 64 Proc. Eine derartige Anreicherung an Enzym tritt durch einfaches Lagern von Hefe vor der Regenerirung, wie auch nach Ueberschreitung des Höhepunktes derselben (nach 24 und 48 Std.) nicht ein. „Regenerirte“ Hefe ist demnach nicht solche, welche viel Zymase vorräthig enthält, sondern solche, welche dieses Enzym schnell zu produciren vermag. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1703.)

#### Weitere Mittheilungen über das Erepsin.

Von Otto Cohnheim.

Verf. stellte weitere Untersuchungen über die Spaltungsproducte an, in die das Ferment der Darmschleimhaut, Erepsin, die Eiweisskörper, bezw. die Peptone zerlegt. Er wählte das Syntonin aus Rindfleisch; die Spaltung des Eiweiss durch das Erepsin ergab Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Lysin, Histidin und Arginin. In Bezug auf die Art der Spaltungsproducte besteht also kein Unterschied zwischen ihr und der Säurespaltung, die ja ihrerseits volle Uebereinstimmung mit der Trypsin-spaltung zeigt. Ob sie auch quantitativ gleich verläuft, konnte Verf. nicht mit voller Bestimmtheit sagen, möchte es aber annehmen. Die Uebereinstimmung der Ammoniakzahl ist von besonderem Interesse, denn sie zeigt einen erheblichen Unterschied der Erepsinwirkung von der Eiweisszersetzung bei der Salkowski'schen Autodigestion der Organe oder der Autolyse. Die Zerlegung des genossenen Nahrungseiweiss über die Aminosäuren hinaus geschieht also durch das Erepsin noch nicht, sondern erst im weiteren Verlaufe des Stoffwechsels. — Verf. hat weiter die Einwirkung des Erepsins auf verschiedene Albumosen und Peptone studirt und gefunden, dass sie alle, wenn auch verschieden schnell, von trypsinfreien Erepsinlösungen bis zum Verschwinden der Biuretreaction zerlegt werden. Ebenso hat er eine Reihe anderer Eiweisskörper untersucht; nicht gespalten werden auch bei wochenlanger Einwirkung die Eiweisskörper des Pseudoplasmas und von menschlicher Ascitesflüssigkeit, sowohl in gelöstem Zustande, als auch nach vorheriger Coagulation. Nicht angegriffen wurde bei wochenlanger Einwirkung Vitellin, sowie ein von Grüber stammendes krystallinisches Eiweiss aus Kürbissamen. Ferner wurde ein Stück Rindfleisch von einer Erepsinlösung nicht verändert; besonders interessant ist, dass das Erepsin die Eiweisskörper der Darmschleimhaut, die es producirt, in 6 Wochen nicht angreift, also wieder ein scharfer Gegensatz zu den eiweisslösenden Fermenten bei Autodigestion der Organe. Das Casein der Kuhmilch wird leicht und schnell gespalten; in 2—3 Wochen wird dasselbe nahezu ganz zerlegt. Endlich untersuchte Verf. noch Clupeinsulfat und Histon aus der Thymusdrüse, beide wurden zerlegt, das Histon aber nur langsam und theilweise. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 134.)

#### Ueber die Verseifung, welche durch die Galle vermittelt wird, und die Bestimmung von Seifen nebst Fettsäuren in Gallenmischungen.

Von E. Pflüger.

Zur sicheren Bestimmung von Seifen nebst Fettsäuren in Gallenmischungen war eine neue Methode nöthig; Verf. fand, dass Chlorbaryum

ein kräftiges Fällungsmittel für Seifen bildet, die in Gallenmischungen enthalten sind. Ein Vortheil, den dieses Reagens darbietet, liegt noch darin, dass es in frischer Galle nur ganz geringfügige Ausscheidungen veranlasst. Sie geben auch an Aether nur wenige Milligramme ab, selbst wenn sie angesäuert werden, und bestehen im Wesentlichen aus Baryumcarbonat und dem Barytsalz des Gallenfarbstoffs. Die neue Methode hat gezeigt, dass die Menge der verseiften Fettsäuren die der verwertheten freien gelösten Fettsäuren übertrifft. Es ist demnach die Bedingung gegeben zur vollständigen Bindung aller freien Fettsäuren durch die vorhandenen Neutralseifen, die in saure übergeführt werden. Strengstens kann man also nicht von „freien“ gelösten Fettsäuren reden, weil sie in lockerer, d. h. dissociirender Verbindung sich befinden. Das Geheimniss der Gallenwirkung besteht nach Ansicht des Verf. darin, dass die Cholate die Fettsäuren lösen, weil sie dieselben locker binden, um sie auf das Natriumcarbonat und bereits gebildete neutrale Seifen zu übertragen. Deshalb, weil die Cholate selbst hierbei keine Zersetzung erleiden, ist eine kleine Menge derselben befähigt, den Uebergang beliebig grosser Mengen von Fettsäuren in neutrale und saure Seifen zu vermitteln. Verf. hat durch seine Untersuchungen klargestellt, dass die grössten Fettmengen, welche jemals resorbirt werden, durch die Vermittelung der Galle in wasserlösliche Form übergeführt werden können. Da das Endziel der Arbeit der Galle in der Erzeugung neutraler und saurer Seifen besteht, so ist diese lösliche Form wohl die zuerst für die Resorption in Betracht kommende; sie würde sich vollziehen können ohne gleichzeitigen Uebergang der Galle selbst. Da aber die Galle die Löslichkeit der Seifen in sehr erheblichem Maasse steigert, so muss ihre im Jejunum und Ileum stattfindende Resorption die der Seifen sehr befördern. Diese Beihilfe hat ihren Grund wohl darin, dass die Galle sich mit den Seifen in der lockeren Bindung der Fettsäuren theilt und so die Zahl der löslicheren Molekeln von Neutralseifen vermehrt. (Arch. Physiol. 1902. 90, 1.)

#### Ueber Antipepton.

Von M. Siegfried.

Die weitere Verfolgung der in der ersten Mittheilung angegebenen Reaction hat zu einer sicheren Methode der Pepton-Darstellung geführt, welche sich überall bewährt hat und vom Verf. daher genau beschrieben wird. Es kommt bei der Verdauung des Eiweiss besonders darauf an, möglichst wenig Bestandtheile der Pankreasdrüse zu dem Eiweiss zu bringen, gleichzeitig aber eine kräftige Enzymwirkung zu erzielen, um viel Pepton und wenig Albumosen zu erhalten. Die besten Ausbeuten erhielt Verf. bei 1—2-monatlicher Verdauung. Die erhaltenen Producte würden eingehend untersucht und die Eigenschaften der Antipeptone  $\alpha$  und  $\beta$  vom Verf. ausführlich beschrieben. Ferner wurden Spaltungen der Antipeptone vorgenommen, um besonders die durch die Moleculargewichtsbestimmungen gegebenen Moleculargrößen zu controliren, sowie auch Untersuchungen über die Spaltungen von Leimpepton ausgeführt, wobei Lysin, Arginin, Glutaminsäure und Glykokoll entstanden. Nach Ansicht des Verf. wäre es verfrüht, schon jetzt bestimmte Schlüsse auf die Constitution der untersuchten Peptone ziehen zu wollen; nur sei hervorgehoben, dass die Glutaminsäure und wahrscheinlich auch die Asparaginsäure bei der Spaltung der der Trypsinwirkung so hartnäckig widerstehenden Antipeptone entstehen, dieselben Säuren, deren Amidene eine so wichtige Rolle bei der Eiweiss-synthese in den Pflanzen zukommt; ferner, dass bei der Spaltung der 3 untersuchten Peptone Lysin erhalten wurde. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 164.)

#### Das Verhalten von Adenin und Guanin im thierischen Organismus.

Von Alfred Schittenhelm.

Adenin wirkt beim Kaninchen anders als beim Hunde, es wird selbst in sehr grossen Mengen ohne erkennbar schädliche Wirkung getragen und bewirkt auch pathologisch-anatomische Veränderungen der Niere erst in erheblich grösseren Mengen. Guanin bewirkte weder Vermehrung der Harnsäure- und Basenmenge im Harn, noch pathologische Veränderungen in der Niere. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 432.)

#### Absorption und Vertheilung der Quecksilberverbindungen im Organismus.

Von Pouchet.

Im Organismus wird das Quecksilber, als Metall eingeführt, in Chlorür verwandelt, dieses in Chlorid, das dann durch Einwirkung der Eiweisskörper in Chloralbuminate übergeht. Diese werden ihrerseits durch das Hämoglobin reducirt, wobei das Quecksilber in feinsten Vertheilung, welche die Bedingung seiner specifischen Wirksamkeit ist, abgeschieden wird. Die bedenkliehen anatomischen Veränderungen werden hauptsächlich durch das Mercurichlorid bewirkt. Bei den verschiedenen Quecksilberverbindungen erfolgt die Umsetzung in ähnlicher Weise. Sie werden am geeignetsten für die Therapie sein, je besser und mit je geringerer Schädigung der anatomischen Elemente das Quecksilber aus ihnen in Freiheit gesetzt wird. Diesen Bedingungen scheint die Chéron'sche Serumverbindung zu entsprechen. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 143, 652.)



### Die Gefahren der inneren Antisepsis. Quecksilber und Typhusfieber.

Von Albert Robin.

In Bestätigung einer früher ausgesprochenen Ansicht führt Verf. einen Fall an, aus welchem hervorgeht, dass Quecksilberbehandlung bei Typhus nicht nur werthlos, sondern sogar schädlich ist. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 143, 610.) *sp*

### Beitrag zur localen Anästhesie unter Anwendung des *p*-Amidobenzoësäureesters.

Von Dunbar.

Verf. hat das „Anästhesin“ genannte Präparat auch in Form des salzsauren Salzes angewendet, da dieses sich zu etwa 1 Proc. in Wasser löst und daher auch in wässriger Lösung benutzt werden kann. Bei der angegebenen Concentration erzeugt es ein unangenehmes Brennen. Bei 0,25 Proc. und namentlich bei Zusatz von geringen Mengen Morphin hat es sich aber als verwendbares Anästheticum erwiesen. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 367.) *sp*

### Beitrag zum Studium der Steine medicamentösen Ursprunges in Eingeweiden.

Von G. Patein und René Brouant.

In mehreren Fällen bestanden ausgedehnte Darmconcremente aus Schwefel neben Magnesia und Kalksalzen. Sie können sich nach Ansicht der Verf. nur durch gleichzeitige Darreichung von Schwefel und alkalischen Erden gebildet haben. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 143, 702.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss der Inhaltsstoffe in den Saugorganen der grünen Rhinanthaceen. Von A. Sperlich. (Botan. Centralbl. 1902. 11, 437.)

Ueber das spec. Gewicht des Zellsaftes und seine Bedeutung. Von G. v. Walck. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 312, 321.)

Ueber die Verseifbarkeit einiger Säureamide und Säureanilide durch Fermente. Von M. Gonnermann. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 349.)

Ueber den Einfluss von Mineralnährsalzen auf den Verlauf der Atmung bei keimenden Samen. Von S. Krzemieniewski. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, 163.)

Die Purinkörper der menschlichen Fäces. Von M. Krüger und A. Schittenhelm. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 153.)

Zur Frage der Existenz des Lysatinins. Von M. Siegfried. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 192.)

Die Verdauung des Mais bei Hühnern. Von Simeon Paraschtschuck. (Journ. Landwirthsch. 1902. 50, 15.)

Ueber die Agglutination der Pneumococcen und über die Theorien der Agglutination. Von F. Neufeld. (Ztschr. Hygiene 1902. 40, 54.)

Untersuchungen über die Agglutination. Von Philipp Eisenberg und Richard Volk. (Ztschr. Hygiene 1902. 40, 155.)

Ueber die Wirkung der Stoffe der Digitalingruppe bei exocardialer Application. Von A. Benedicenti. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 360.)

Ueber die Zersetzung des Jodkaliums im Organismus durch Nitrite. Von A. Stepanow. (Arch. experiment. Pathol. 1902. 47, 411.)

Ueber den Mechanismus der Amboceptorenwirkung. Von P. Ehrlich und H. Sachs. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 492.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ein Beitrag

#### zur Desinfection von Thierhaaren mittels Wasserdampfes.

Von Proskauer und Conradi.

Die Untersuchungen beziehen sich auf mit überhitztem Dampfe arbeitende Schimmel'sche Apparate. In zwei von drei geprüften Apparaten erfolgte vollständige Abtödtung von Milzbrandsporen, in dem dritten wurden dieselben an keiner Stelle vernichtet. Die aus dem Apparate genommenen Haare fühlten sich auch bei diesem Apparate schwach feucht an; dies kann also nicht als Gewähr hinreichender Function angesehen werden, und es geht aus den Versuchen hervor, dass mit überhitztem Dampfe die Desinfection nicht ebenso wie mit gesättigtem Dampfe gewährleistet ist. (Ztschr. Hygiene 1902. 40, 134.) *sp*

#### Die Widerstandsfähigkeit einiger Schimmelpilze gegen Metallgifte.

Von Carl Pulst.

Die Concentrationsgrenzen für das Wachstum der untersuchten Schimmelpilze (*Mucor mucedo*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea* und *Penicillium glaucum*) auf Metallgift ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) enthaltenden Nährböden liegen je nach der Empfindlichkeit der Individuen für die ersten drei sehr tief, für *Penicillium glaucum* sehr hoch. Die Einwirkung der einzelnen Metalle steht im Zusammenhange mit dem elektrolytischen Verhalten der betreffenden Lösung, und zwar ist sie abhängig von der physiologischen Wirkung des undissoziirten Theiles des Salzes und der beteiligten Mitwirkung des Kations. Die Schimmelpilze sind in verschiedenem Grade accommodationsfähig. Die günstigste Wirkung der Accommodation wird durch eine stufenweise, parallel zur Anzahl der Generation erfolgende Steigerung des Metallgiftgehaltes erreicht. (Pringsheim's Jahrb. wissenschaftl. Botanik 1902. 37, 205.) *v*

### Die Einwirkung

#### des Traubenzuckers auf verschiedene Lebensäusserungen des *Staphylococcus pyogenes* (Virulenz, Hämolyse etc.).

Von Heinrich Kayser.

Auf traubenzuckerhaltigen Nährböden gedeiht der *Staphylococcus* sehr gut. Die Virulenz wird aber durch Züchtung in 2-proc. Traubenzuckerbouillon dauernd, die Hämolysebildung vorübergehend geschwächt. Die gleichzeitig eintretende intensivere Säurebildung bedingt, wie besondere Parallelversuche zeigten, die Abnahme der Virulenz etc. nicht. (Ztschr. Hygiene 1902. 40, 21.) *sp*

Keimfreie Injectionen. Von C. Stich. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 399.)

Ueber Degenerationsformen von Pneumococcen in pleuritischen Exsudaten. Von L. Michaelis. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 463.)

Ueber die aktinomycesartige Entwicklung einiger von den säurebeständigen Bacillen (*Streptotricheen?*). Von A. C. Abbot und Gilderleeve. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 547.)

Untersuchungen über die experimentelle Umwandlung von gewöhnlichen Bakterien in für Pflanzen parasitäre Rassen. Von Lepoutre. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1902. 16, 306.)

## 12. Technologie.

### Ein Borax-Vorkommen in Süd-Oregon.

Von W. B. Dennis.

Seit ungefähr 5 Jahren wird Borax aus einem Boraxlager in Harney-County, Südost-Oregon, gewonnen. Das Vorkommen bedeckt eine Fläche von 10000 Acres südlich vom Lake Alvord. In Folge von Transport-schwierigkeiten sind jedoch nur die reicheren Partien (25 Proc. der Fläche) ausbeutbar. Die reichsten Stellen werden von der Rose Valley Borax Company ausgebeutet. Das Terrain ist eine völlige Ebene, baumlos, deren Fläche mit einer mehrere Zoll starken Natriumborat-Incrustation überdeckt ist. Dieses Rohborat enthält noch Natriumchlorid, -sulfat und -carbonat. Im Sommer wird die Kruste einfach zusammengeschaufelt, in kurzer Zeit bildet sich eine neue Incrustation. Auf diese Weise stellt das Feld ein unerschöpfliches Lager vor. Die Gewinnung des Rohmaterials geschieht nur im Sommer. Das Rohmaterial hält 5—20 Proc. Borsäure; es wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und Chlor oder Schwefelsäure eingeführt. Nach 24 Std. geht die geklärte Lösung zur Krystallisation. Die ausgeschiedenen Borsäurekrusten werden nur mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird immer wieder benutzt. Das jährliche Ausbringen an raffinirtem Borax beträgt in Oregon 400 t. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 581.) *u*

### Kalkbrennen im Ringofen.

Von J. Bührer.

Bei dem Erbrennen von Alpenkalkstein mit 98 Proc.  $\text{CaCO}_3$  unter Verwendung einer Staubkohle mit nur 40 Proc. größeren Stücken, die einen Gehalt von 80 Proc. Kohlenstoff, 17 Proc. brennbaren Flammgasen und 3—4 Proc. Asche aufwies, wurden für 100 kg gebrannten Kalk 15—16 kg Kohlen benötigt. Dies ist gegenüber dem deutschen Ofen eine Ersparnis von 44 Proc. Der gebrannte Aetzkalk war sehr rein und hatte kaum  $\frac{1}{2}$  Proc. Rückstand. Da die Qualität des erbrannten Kalkes wesentlich von der Schnelligkeit des Brandes abhängt, so empfiehlt es sich, einen Ventilator einzubauen, um immer mit gleichem Zuge arbeiten zu können; ein Ringofen mit einem Brenncanal von 1,7 m Breite und 2,2 m Höhe genügt für eine Tagesproduction von 40000 kg, d. h. 4 Waggons Kalk. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 582.) *r*

### Abdichten von Kalksandziegeln.

Von H. Hauenschild.

Das Durchschlagen des Regens und die damit auch verbundene Aenderung der Farbe wird als ein berechtigter Uebelstand bei der Verwendung der Kalksandziegel empfunden; zur Verhinderung dessen schlägt Verf. vor, die Erzeugnisse mit Wasserglas von 8° Bé. etwa in Form von sog. Avantfluat zur Verkittung der Poren zu tränken und danach zur Neutralisation des Alkalis mit Doppelflulat von 40° Bé. zu bestreichen. Für ungefarbte Kalksandziegel wird anstatt Avantfluat die Verwendung von Kalkmilch empfohlen. (Thonindustrie-Ztg. 1902. 26, 503.) *r*

### Volumbeständigkeit der Portlandemente.

Von B. Blount.

Mittels des Bauschinger'schen Apparates untersuchte Verf. 68 verschiedene Portlandemente durch tägliche Beobachtungen bis zu eintretender Constanz auf ihre Volumveränderung, wobei die eine Hälfte der Proben in Wasser von 15—18° C., die andere in Wasser von 45° C. aufbewahrt und beobachtet wurde, dass die im heissen Wasser aufbewahrtenemente sich viel schneller ausdehnten und schon nach wenigen Tagen als Treiber erkannt werden konnten. Verf. hält die Messungen mit dem Bauschinger'schen Apparate für sicher, wenn die Probestücke in heissem Wasser aufbewahrt werden; diejenigenemente, welche nach sieben-tägiger Aufbewahrung in heissem Wasser von 45° C. eine grössere Ausdehnung als 0,2 Proc. zeigen, sind als treibverdächtig zu betrachten. (Thonindustrie-Ztg. 1902. 26, 509.) *r*



**Ueber Kapseln.**

Von K. Greiner.

Kapseln, welche im Feuer gut stehen und nicht zum Reissen neigen, sind die erste Vorbedingung für ein erfolgreiches Fabriciren der feinkeramischen Erzeugnisse; um gute Kapseln zu erhalten, ist nicht nur ein geeigneter Thon erforderlich, sondern auch die Verarbeitung und die Art der Chamotte sind mit ausschlaggebend. Gute Thone sind diejenigen von Halle, Schönheit bei Wiesau, Putschirn bei Karlsbad, Göttweih, Blansko. Bevor der Thon mit Wasser gesumpft wird, muss er möglichst trocken gemacht werden, da sonst viele Thonstückchen nicht aufweichen und nicht zertheilt werden; solche sind dann später die Ursache einer ungleichmässigen Schwindung beim Trocknen und Brennen der fertigen Kapseln und verursachen in Folge dessen das Reissen derselben. Der trockene Thon wird vor dem Einsumpfen auf dem Chamottewalzwerk fein gemahlen, danach im Sumpfbassin ausgebreitet und nun die Chamotte darüber gebreitet. Dann begiesst man das Ganze mit Wasser, lässt es 1—2 Tage stehen, sticht den Inhalt darauf mehrfach um und giebt das Ganze durch einen Thonschneider. Die Chamotte muss auf einem Brechwalzwerk gemahlen, nicht auf einem Stampfwerk gestampft werden, da die Chamottekörner scharfkantig sein müssen, was bei gestampfter Chamotte nicht der Fall ist; rundliche, stumpfe Körner erhöhen die Neigung der Chamottemassen zu reissen, da ihre Gestalt dem Thone wenig Halt bietet. Die Verarbeitung der Massen geschieht nun entweder durch Formung von Blättern über Holztrommeln oder durch Eindrehen in Gypsformen oder durch Pressen. Die erste Art der Formgebung ist die schwierigste, das Pressen der Kapseln ist am leichtesten; dazu kommt, dass die so hergestellten spiegelglatt und stets gerade sind. Meistens macht aber das Pressen zu Anfang Schwierigkeiten, die aber überwunden werden müssen. Beim Trocknen müssen die Kapseln rechtzeitig gestürzt, d. h. der Boden nach oben gekehrt werden, damit der Boden ebenso schnell trocknen und schwinden kann. (Sprechsaal 1902. 35, 361.)

**Existirt in Russland****eine Norm über den im Leuchtgase zulässigen Schwefelgehalt?**

Von F. Schmidt.

Diese Frage beantwortet Verf. dahin, dass es in Russland keine Norm für den zulässigen Schwefelgehalt im Leuchtgase giebt, auch in Deutschland nicht, nur in England besteht für London eine gesetzliche Vorschrift, wonach in 100 Cubikfuss Gas 25 grains oder in 1000 l 0,57 g Schwefel als unschädlich gestattet sind. Der Schwefel befindet sich im Leuchtgase hauptsächlich in der Form von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff lässt sich durch genügende Eisenreinigung vermeiden, und sein Vorkommen zeigt nur einen Betriebsfehler. Der Schwefelkohlenstoff ist nur schwer zu entfernen und lässt sich nur auf Kosten der Betriebsverluste einschränken. Es folgen einige Literaturangaben über den Schwefelgehalt in 1000 l Leuchtgas. (Protokoll des St. Petersburger Polyt. Ver. 1902. 4.)

**Ueber Kaki-Shibu,****ein Fruchtsaft in technischer Verwendung in Japan.**

Von M. Tsukamoto.

Den Namen „Kaki-shibu“ oder kürzer „Shibu“ giebt man in Japan dem Saft der unreifen Frucht des Kakibaumes (*Diospyros Kaki L.*). Der Saft dient zur Erhaltung von Fischnetzen und Angelschnüren, welche man die Flüssigkeit aufsaugen und dann an der Sonne trocknen lässt. Nach dieser Behandlung sind die Netze oder Schnüre viel dauerhafter. Der Saft dient weiter zur Behandlung von Packpapieren, besonders solcher zum Einpacken des Thees. Auch Tonnen und andere Holzgefässe werden mit dem Saft behandelt, um sie dauerhafter zu machen. Ferner wird der Saft häufig mit chinesischer Tusche vermischt und das Gemisch dann als Anstrichfarbe für die Aussenwände von Holzbauten und auch für hölzerne Stakete benutzt. Verf. hat diesen Saft einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, aus welcher sich folgende Schlüsse ziehen lassen. Der industrielle Werth von Kaki-shibu ist dem Gehalte an einem besonderen Gerbstoffe zuzuschreiben, welcher in mancher Hinsicht von allen anderen bekannten Gerbstoffen verschieden ist, da er in Alkohol und Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich ist. Dieser Gerbstoff wird unlöslich, wenn die flüchtige Säure des Kaki-shibu verdampft, und das so gebildete Häutchen schützt faserige Gegenstände gegen Abnutzung. Eine theilweise Oxydation in Berührung mit Luft erhöht noch die Qualität des Häutchens. Dieses Häutchen vermindert auch die Wasseraufnahmefähigkeit faseriger Materialien, wie Papier und Bindfäden. (Bull. Coll. Agriculture Tokyo Imp. Univ. 1902. 4, 329.)

**Einfluss der Weichdauer auf die Keimung.**

Von O. Jakob.

Anschliessend an die Arbeiten von Bleisch und Will über den Einfluss der Weichdauer auf eine gut und minder gut keimende Gerste hat Verf. zur Ergänzung dieser Versuche einen eingehenden Keimversuch mit zwei Gerstensorten, einer gut keimenden und einer sehr schlecht

keimenden, sowie mit dem Gemische beider Gersten bei verschiedenen langer Weichdauer durchgeführt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass mit zunehmender Weichdauer unter Wasser in jedem Falle die Keimung nicht nur verzögert, sondern auch die Keimfähigkeit geschwächt wird, und zwar um so mehr, je geringer die Keimkraft der Gerste war. Die Resultate sprechen für eine Abkürzung der Weiche unter Wasser. Bei grosser Ungleichmässigkeit des Keimgutes und bei länger ausgedehnter Weichdauer wird weder die Keimkraft eine bessere, noch der Procentsatz der keimenden Körner ein höherer, sowie die Keimung keine gleichmässiger. (Ztschr. ges. Brauw. 1902. 25, 289.)

**Analysen von Weizenmalzen.**

Von R. Dennhardt.

Zur Untersuchung kamen 9 Weizenmalze der letzten Campagne. Während die Farbentiefe der Würzen ziemlich übereinstimmend war, schwankte die Verzuckerungszeit zwischen 18 und 45 Minuten, der Extractgehalt im luftgetrockneten Malze aus Feinmehl zwischen 73,89 und 77,77 Proc., in Malztrockensubstanz zwischen 77,55 und 81,77 Proc., der Proteingehalt, auf Trockensubstanz berechnet, zwischen 11,9 und 17,3 Proc. Das Tausendkörnergewicht bewegte sich zwischen 25 und 37,2 g, das Hektolitergewicht zwischen 62,5 und 65,8 kg. Von den 9 untersuchten Proben erwiesen sich noch 4 als keimfähig. (Wochenschr. Brauerei 1902. 19, 254.)

**Steffen's neues Saftgewinnungs-Verfahren.**

Von Schwenzer.

Steffen arbeitet jetzt so, dass er die Rübenschnitzel mit 5—8 Th. Rübensaft von 16° Brix bei 96—100° 1,5—2 Min. in Berührung lässt und sie, nach dem Abziehen des „Brühsaftes“, 80° heiss abpresst, wobei man sehr reine Säfte und zuckerreiche, daher als Viehfutter hochwerthige und leicht zu trocknende Schnitzel erhalten soll. Versuche des Verf. erwiesen, dass die Säfte 75 Proc. des Zuckers der Rübe enthalten (der Rest bleibt in den Schnitzeln oder stellt den Verlust dar), dass aber die Reinheit der Säfte, entgegen den Angaben des Erfinders, keine wesentlich erhöhte war. Die Rentabilität ist bei den jetzigen abnorm tiefen Zuckerpreisen annähernd dieselbe wie die des üblichen Verfahrens, mit steigendem Preise bleibt sie aber, da nur 75 Proc. des Zuckers gewonnen werden, stark zurück, und trotz der anscheinenden Vortheile des Verfahrens dürfte es daher nur schwerlich weitere Verbreitung finden. (D. Zuckerind. 1902. 26, 774.)

**Silicat-Reinigung der Rübensäfte.**

Von Harms.

Bei seinen fortgesetzten (Laboratoriums-)Versuchen glaubt Verf., Wege gefunden zu haben, um fast reine und weisse Füllmassen unmittelbar aus Rübensaft herzustellen und diese einfach und billig in weisse Waare und Speisesirup zu zerlegen; er erhofft hiervon einen grossen Fortschritt für die Industrie. (D. Zuckerind. 1902. 27, 818.)

**Die Wärmeübertragung****bei der Verdampfung von Wasser und wässrigen Lösungen.**

Von Claassen.

In dieser ausführlichen, mit zahlreichen Tabellen ausgestatteten Abhandlung giebt Claassen eine zusammenfassende Darstellung seiner wichtigen und in vieler Hinsicht grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Verdampfung. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 373.)

**Einwirkung grösserer Zuckermengen in Dampfkesseln.**

Von Claassen.

Verf. stellte bei einem in Folge Reissens eines Rohres im ersten Verdampfkörper eingetretenen Falle dieser Art fest, dass die ausgeschiedene Zuckerkohle nur 2—3 mm dick war, dass aber diese Schicht schon genügte, um ein Erglühen und Ausbeulen der Bleche hervorzurufen. Die ausgebeulten Flammrohre lassen sich in der Regel „zurückdrücken“, was viel billiger und rascher erfolgen kann, als ein Auswechseln der Bleche. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 753.)

Neue Nachproductenarbeit. Von Fogelberg. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 677.)

Anwendung überhitzten Dampfes in Zuckerfabriken. Von Martin. (D. Zuckerind. 1902. 27, 650.)

Einfluss der Temperatur auf Alkalität, Farbe und Zersetzung der Rübensäfte. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1205.)

Rolle der Kalksalze. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1215.)

Abnormer Scheideschlamm. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1220.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Zur Entwicklungsgeschichte des Maramaroser Bergbaues.**

Von L. von Schmidt und L. Litschauer.

Im Comitatus Maramaros in Ungarn finden sich die verschiedensten Erze; die tertiären Schichten führen Steinsalz, es kommen Braunkohlen-



lager vor, und ausgebreitete Schichtencomplexe sind mit Erdöl imprägnirt. Die Verf. besprechen die Entwicklung des Steinsalz-, Erz-, Eisenstein- und Braunkohlen-Bergbaues, die Goldwäscherei und die Erdölschürfungen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 219.)

### Birne zum gleichzeitigen Einschmelzen und Raffinieren von Metallen.

Ein von Schwartz empfohlenes Schmelz- und Raffinierverfahren, welches die Anwendung einer neuartigen Birne verlangt, ist jetzt 3 Monate lang auf den Werken der Hawley Niederdruck-Converter-Gesellschaft in Chicago probirt worden. Die Birne dient zur Erzeugung von Grauguss, schmiedbarem Guss, Gussstahl und Rothguss, sie wird mit Rohöl als Brennstoff geheizt. Die Versuchsbirne ist ähnlich wie eine Converterbirne gebaut, auf Drehzapfen montirt und fasst 500 kg. Die Resultate mit Proben für Grauguss, schmiedbaren Guss, waren sehr zufriedenstellend. Schwefelaufnahme findet nicht statt, und der Oxydationsverlust ist nur gering. Der Grauguss war fester und reiner als solcher aus dem Cupolofen. Das Fertigmachen des Graugusses vom Einsetzen an dauert nur 25 Minuten, bei schmiedbarem Guss  $2\frac{1}{2}$  Std. Das Schwindmaass für Grauguss geht auf 2 Proc., bei Zusatz von 40 Proc. Schrott auf 1 Proc. herunter, bei Rothguss unter 3 Proc. Das Heizpetroleum tritt durch zwei Düsen an jeder Seite des Converters in der Nähe der Schnauze ein, es wird durch einen Luftstrom fein zerstäubt, die Flamme erhält eine kreisende Bewegung. Die Ausmauerung besteht aus Dinassteinen. Die Windpressung (0,14 at) erzeugt ein Rootgebläse. Erzeugung von Grauguss ist im Klein-Bessemer-Converter ebenso theuer wie im Cupolofen, aber zur Erzeugung von schmiedbarem Guss ist der Converter billiger als Flammöfen. Das Metall wird so dünnflüssig, dass es die feinsten Gussformen ausfüllt. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 550.)

Die japanische Montanindustrie mit besonderer Berücksichtigung der Eisen- und Kohlenindustrie. Von E. Davidson. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 249.)

Die Verhüttung klarer Eisenerze. (Oesterr. Ztschr. Berg- und Hüttenw. 1902. 50, 252.)

Die Wolverine Kupfergrube. Von Nicholas. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 582.)

Zink und Blei in Iowa. Von S. W. Beyer. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 586.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Temperatur und Rendement der elektrischen Oefen.

Von G. Gin.

Verf. stellt Formeln für die Leistung und den Wirkungsgrad im elektrischen Ofen auf und folgert daraus, dass der letztere sich mit der Reactionstemperatur vermindert und mit der Umwandlung der den Veränderungen der physikalischen und chemischen Zustände entsprechenden Energie vermehrt. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 9, 26.)

### Ueber die Reducionswirkung

#### von Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung.

Von J. Tafel und K. Schmitz.

Nach Beschreibung und Abbildung des von ihnen angewendeten Apparates theilen die Verf. ihre Versuchsergebnisse mit Coffein, Aceton und Camphor mit. Bei der Reduction des Coffeins in schwefelsaurer Lösung verhielten sich Blei- und Quecksilberkathoden verschieden. Bei jenen ist die Stromausbeute bis zu einer gewissen Höhe der Concentration des in Lösung vorhandenen Coffeins dieser proportional, bei diesen steigt sie langsamer als diese Concentration. An einer horizontalen Bleikathode ist sie etwas weniger energisch als an einer verticalen. Schwach amalgamirte Bleielektroden reducirten das Coffein schlechter als reine, stark amalgamirte aber besser. Bei Anwendung von Zinnamalgam nahm die Wirksamkeit der Kathode bis zum Gehalte des Quecksilbers von 1 Proc. Zinn sehr rasch ab, erreichte ein Minimum bei 1,5 Proc. und hob sich wieder etwas bei weiterem Zinnzusatz. Camphor liess sich in saurer Lösung an Bleielektroden nicht mit befriedigendem Erfolge reduciren, wohl aber zwischen Quecksilberelektroden, wo die Reduction in der Hauptsache zum Borneol führte. Auch die Reduction des Acetons in saurer Lösung verlief an Bleielektroden äusserst träge und um so träger, je concentrirter die angewendete Schwefelsäure war, zwischen Quecksilberelektroden geht sie rascher von Statten, aber auch weiter, da sämmtliches Aceton glatt in Isopropylalkohol verwandelt wurde. Auf die von den Verf. erörterten Gründe der obigen Verschiedenheiten kann hier nicht eingegangen werden. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 281.)

### Die Schmelzung der Kohle.

Von A. Ludwig.

Wird die Kohle unter hohem Drucke der hohen Temperatur des Lichtbogens ausgesetzt, so geht sie zuerst in Graphit über und schmilzt dann. Da durchsichtige elementare Körper Nichtleiter der Electricität

sind, so kann der Augenblick ihres Schmelzens aus der Beobachtung des Widerstandes erkannt werden. Bei folgendem langsamen Abkühlen geht sie wieder in Graphit über, und da dieser eine andere Krystallform hat, als der gewöhnliche, so muss es verschiedene Entstehungsformen des Graphites geben. Um den Diamanten zu erhalten, muss man vorher die geschmolzene Kohle krystallisiren lassen. Ihre Beständigkeit ist je nach der Höhe des herrschenden Druckes eine verschiedene. Um den Uebergang in Graphit zu verhindern, muss man ihr rasch einen Theil ihres Energiegehaltes durch Abkühlung entziehen und so der dies bewirkenden Bewegung der Molekel vorbeugen. Das gelingt aber nur, wenn man unter starkem Drucke stehendes Wasser gegen die durch den starken Strom geschmolzene Substanz in dem Augenblicke strömen lässt, in welchem diese nicht leitend geworden ist. Bei dem vom Verf. mit einem Apparate, den er beschreibt und abbildet, angestellten Versuche stand das Wasser unter einem Druck von 2000—3000 at, die einem elektrischen Strome von 14—18 A. auf 1 qmm ausgesetzte Probe bestand aus Kohle mit Eisen. Die erhaltene Eisenkugel von etwa 30 mm Durchmesser war so spröde, dass sie sich mit den Fingern zerbrechen liess. Nachdem sie gepulvert und das Eisen in Salzsäure aufgelöst worden war, blieb ein hartes krystallinisches, grau-weisses Pulver zurück, das sich als Diamant erwies. Schliesslich führt Verf. aus, wie dieser Versuch geeignet ist, auch die Entstehung der natürlichen Diamanten, die an ihnen beobachteten Eigenthümlichkeiten und die Seltenheit ihres Vorkommens zu erklären. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 273.)

Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen. Von S. B. Christy. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 354.)

Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfites durch Dinatriumsulfid in cyanalkalischen Messingbädern. Von W. Pfanhauser jr. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 9, 25.)

Leitungswiderstand bezw. -vermögen von Metallen, Legirungen und gelösten Elektrolyten. Von R. Mewes. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 9, 36.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Die Anwendung von Natriumsulfid beim Verstärken.

Von Chapman Jones.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Quecksilberchlorid auf das reducirte metallische Silber eines Negatives bilden sich nicht, wie früher allgemein angenommen wurde, die Chloride der beiden Metalle, sondern eine Verbindung von der Formel  $HgAgCl_2$ . Wäre das erstere der Fall, so müsste sich das ganze Silber und die halbe Menge des Quecksilbers lösen, und das entstehende Bild müsste aus metallischem Quecksilber bestehen, d. h. 100 Gew.-Th. Quecksilber würden die Stelle von 108 Gew.-Th. des im ursprünglichen Bilde vorhandenen metallischen Silbers einnehmen. Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall, es bleiben vielmehr bei Einwirkung von Natriumsulfid auf Mercurio-Silberchlorid die Hälfte des Silbers und der vierte Theil des Quecksilbers im reinen metallischen Zustande, während der übrige Theil der Metalle sich löst:  $4 HgAgCl_2 = Ag_2 + Hg + 2 AgCl + 3 HgCl_2$ . Das verstärkte Negativ enthält mithin nur halb so viel Silber wie vorher und an Stelle der beseitigten Silbermenge etwas weniger als eine gleiche Gewichtsmenge Quecksilber. Die trotzdem bei der Verstärkung eintretende Vermehrung der Undurchsichtigkeit des Negatives ist vermuthlich auf eine Veränderung in der Vertheilung der Molekeln zurückzuführen. Die Verstärkungswirkung ist indessen immer eine sehr geringe. Das aus metallischem Silber und metallischem Quecksilber bestehende Bild wird weder durch Ammoniak, noch durch Natriumhyposulfid beeinflusst, falls der Verstärkungsprozess gründlich durchgeführt wurde. Wenn das durch die Einwirkung von Natriumsulfid abgeschiedene Silberchlorid ungelöst zurückbleibt, so tritt natürlich eine kräftigere Verstärkungswirkung ein, und in diesem Falle lässt sich das Negativ auch mit Natriumhyposulfid wieder abschwächen. Das Bild ist dann aber unbeständig und das Resultat unsicher. Eisenoxalat ist dem Natriumsulfid zum Schwärzen des gebleichten Bildes bei Weitem vorzuziehen. (The Amat. Phot. 1902. 35, 329.)

### Tonbad mit Sulfocarbamid.

Von A. Hélain.

Sulfocarbamid, dem Goldtonbade zugesetzt, wirkt analog den zu diesem Zwecke gegenwärtig sehr häufig angewendeten Rhodansalzen, aber es besitzt den letzteren gegenüber den grossen Vorzug, dass es durch verdünnte Säuren nicht verändert wird. Um die Mischung einer Chlorgold- und Sulfocarbamidlösung klar zu halten, ist Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure erforderlich. Am besten eignet sich zu diesem Zwecke die Weinsäure. Eine Fällung von metallischem Gold ist bei Zusatz derselben nicht zu befürchten. Verf. arbeitete nach der folgenden Vorschrift: 2-proc. Lösung von Sulfocarbamid 40 cm, Weinsäure 0,5 g, 1-proc. Lösung von braunem Chlorgold 50 cm, Kochsalz 20 g, Wasser 1—2 l. Man löst zuerst die Weinsäure in der Sulfocarbamidlösung, giesst dann die Goldlösung langsam und unter Umrühren hinein und setzt schliesslich das Kochsalz zu. Das Bad kann sofort gebraucht werden. Es eignet sich für alle gebräuchlichen Silberdruckpapiere. (Bull. Soc. franç. de Phot. 1902. 18, 224.)