Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 21. Juni 1902. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 50.) No. 20. 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.

Elektrische Herstellung von colloidalem Quecksilber und einigen neuen, colloidalen Metallen.

Von Jean Billitzer.

Colloidales Quecksilber entsteht bei der Elektrolyse sehr verdünnter Mercuronitratlösungen an Platin-, Zink-, Eisen-, Blei- und Nickel-Elektroden. Je grösser die Elektrode ist, desto mehr wird ceteris paribus die Bildung des Colloides begünstigt. Diese Erscheinungen zeigen sich, wenngleich in schwächerem Maasse, auch an Silber. Es gelingt, reines colloidales Quecksilber zu gewinnen, wenn man die Bredig'sche Zerstäubung mit Amalgamen oder Quecksilberniederschlägen auf Drähten, die nicht selbst zerstäuben, ausführt. Auf dieselbe Weise gelingt es auch, Metalle zu zerstäuben, die theils noch nicht auf diesem Wege, theils überhaupt noch nicht im colloidalen Zustande dargestellt werden konnten, wie Kupfer, Nickel, Eisen, Zink und Blei. Alle diese Zerstäubungserscheinungen werden durch lockere Vertheilung und rauhe Oberfläche theils begünstigt, theils überhaupt erst ermöglicht. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1929.) δ

Ueber eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter.

Von Chr. Winther.

Nach mehreren Versuchen gelang es dem Verf., aus Holz, Pech und Glasplatten eine Cuvette zu verfertigen, die allen billigen Anforderungen genügt. Das Holz (weiches afrikanisches Mahagoniholz) wird zu parallelepipedischen Klötzen (6×6×2 und 6×6×1,5 cm) hergerichtet. Quer durch den Klotz wird ein Loch von 3 cm Durchmesser gebohrt und von dem Inneren dieses Loches an ein anderes von 3 cm Durchmesser bis zu der einen Längsseite des Klotzes. Die Innenseiten der beiden Löcher werden dann mit geschmolzenem Pech sehr sorgsam ausgekleidet. Danach wird geschmolzenes Pech auf die Breitseiten des Klotzes aufgetragen, in nicht zu dicker, aber möglichst gleichförmiger Schicht. Die im Voraus zugeschnittenen Glasplatten (am besten von der Grösse der Breitseiten des Körpers) werden über einem kleinen Brenner vorgewärmt, die Klötze über einem anderen, bis das Pech eben schmilzt. Der Klotz wird dann schnell, mit der Pechseite nach oben, auf einen Tisch gelegt und die Glasplatte mit gleichförmigem Drucke auf ihn gepresst, wobei das Pech den ganzen Raum zwischen Holz und Glas ausfüllen wird. Nach gleicher Zurichtung der anderen Seite und Abfeilen der hervorgequollenen Pechränder ist die Cuvette fertig. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1976.) δ

Flüssigkeitsgemische vom Minimal-Siedepunkte. Von Clifford D. Holley. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 448.)

Büretten-Anordnung. Von E. M. Johnson. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 476.)

Ein Generator für Schwefelwasserstoff. Von J. N. Swan. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 476.)

3. Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss einiger aus Pflanzen dargestellten Aminosäuren.

Von E. Schulze und E. Winterstein.

Die Untersuchung der aus den Pflanzen dargestellten Präparate von Aminovaleriansäure, Leucin und Tyrosin wurden im Allgemeinen bisher nur so weit fortgeführt, als dies zur Identificirung der genannten Stickstoffverbindungen erforderlich war. Es schien nun angezeigt, mit diesen Aminosäuren noch einige Versuche anzustellen, insbesondere aber im Polarisationsapparate ihr specifisches Drehungsvermögen zu bestimmen und dasselbe mit dem Drehungsvermögen der bei der Spaltung von Eiweisssubstanzen durch Säuren erhaltenen Präparate der gleichen Aminosäuren zu vergleichen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass bei dieser Vergleichung annähernd übereinstimmende Zahlen gefunden wurden bei der Aminovaleriansäure, dem Leucin und dem Phenylalanin, dagegen nicht beim Tyrosin. Das specifische Drehungsvermögen des letzteren war höher als dasjenige, welches man bei der Untersuchung von Tyrosinpräparaten, die bei der Zersetzung von Eiweissstoffen durch Säuren erhalten waren, gefunden hat. Nachdem das aus Kartoffelknollen dargestellte Tyrosin nochmals gereinigt war, stieg das Drehungsvermögen sogar noch höher. Zur Erklärung dieses hohen Drehungsvermögens glaubt Verf. annehmen zu müssen, dass den beim Kochen von Eiweissstoffen mit Säuren erhaltenen Präparaten racemisches Tyrosin beigemengt war, und dass durch diese Beimengung ihr specifisches Drehungsvermögen erniedrigt wurde. Die Verf. erwähnen noch, dass Tyrosinpräparate, die aus Käse dargestellt wurden, ein schwankendes und zugleich so niedriges specifisches Drehungsvermögen zeigten, dass auf eine Beimengung von racemischem Tyrosin geschlossen werden muss. Zum Schlusse macht Verf. noch nähere Angaben über die pflanzlichen Objecte, aus welchen nach seinen Erfahrungen die Aminosäuren sich am besten gewinnen lassen. Das Leucin stellt man am besten aus 6—7 Tage alten Keimpflanzen von Vicia sativa oder Lupinus albus dar, die Aminovaleriansäure aus zwei- bis dreiwöchentlichen etiolirten Keimpflanzen von Lupinus luteus und Lupinus albus. Die letzteren eignen sich auch am besten zur Darstellung von Phenylalanin. — Tyrosin wurde in den Keimpflanzen fast immer nur in sehr kleiner Menge gefunden; relativ günstig für die Gewinnung dieser Aminosäuren waren zwei- bis dreiwöchentliche etiolirte Keimlinge von Cucurbita pepo. Auch der Saft der Kartoffeln enthält nur wenig Tyrosin. Der Gehalt der etiolirten Keimpflanzen an Phenylalanin, Aminovaleriansäure etc. unterliegt im Allgemeinen grösseren Schwankungen als ihr Asparagingehalt. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 299.) ω

Ueber die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Caseïn und die Bildung von Oxyglutarsäure.

Von J. Habermann und R. Ehrenfeld.

Im Folgenden soll eine Methode der Zersetzung von Caseïn mittels wässeriger Salpetersäure beschrieben werden, die dahin abzielte, die Eiweissmolekel gänzlich zu zerlegen und womöglich in krystallinische Spaltungsproducte abzubauen: 50 g Caseïn wurden im lufttrockenen Zustande in einem Kochkolben mit 250 ccm Wasser übergossen, etwa $^1/_2$ Std. umgerührt, 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 hinzugefügt und das Ganze nach Verbindung mit einem Rückflusskühler auf dem Wasserbade bei ca. 70° C. 4—4$^1/_2$ Std. digerirt. Dann wurden weitere 200 ccm derselben Salpetersäure zugefügt und das Wasserbad voll angeheizt. Nach mehreren Stunden wurde die stark gelbe Zersetzungsflüssigkeit mit Wasser sehr stark verdünnt und mit reichlichen Aethermengen wiederholt ausgeschüttelt, wobei der Aether eine intensive Gelbfärbung aufwies. Das Ausschütteln wurde so lange fortgesetzt, bis der Aether ungefärbt blieb, die ätherische Lösung wurde dann von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und vorsichtig zum Theil abdestillirt. Die mässig concentrirte ätherische Lösung wurde in einer flachen Schale der Selbstverdunstung überlassen, bis sie zu einem Krystallblei erstarrte, welcher der Hauptmasse nach aus Oxalsäurekrystallen bestand und daneben von gelben, nadelförmigen Kryställchen durchsetzt erschien. Zur Trennung von der Oxalsäure wurde der ganze Krystallbrei wiederholt mit neuen Mengen Aether verrührt, wobei die gelben Kryställchen in Lösung gingen und die Oxalsäure schliesslich in der Hauptmenge als rein weisse Masse zurückblieb. Die vereinten ätherischen Auszüge wurden nun wieder einer Destillation unterworfen und die concentrirte, tief gelb gefärbte ätherische Lösung der Selbstverdunstung so lange überlassen, bis der Aether verschwunden war und eine Flüssigkeit zurückblieb, welche den charakteristischen Geruch der Leucinsäure an sich trug. Sie wurde mit Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Zinkoxyd abgesättigt, heiss filtrirt und das gelbbraun gefärbte Filtrat mässig stark eingedampft. Beim Stehen an einem staubfreien Orte dunstete die Flüssigkeit zu einem Sirup ein, welcher keine Spur einer Krystallisation zeigte. Dieser Sirup wurde schliesslich mit ca. 95-proc. Alkohol versetzt, wobei sich eine flockige, kleberartige Masse ausschied, die nach wiederholt erneuertem Zusatze von Alkohol zu einem Pulver zerrieben werden konnte. Dieses Pulver wurde mittels Hahntrichters auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Im Filtrate schieden sich nach mässig starkem Concentriren auf dem Wasserbade und nach 1-tägigem Stehen an einem staubfreien Orte an den Wänden der Schale braune, krümelige Krystallkrusten aus, die, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, rein weisse Nadeln lieferten. Die Elementaranalyse, sowie

die Krystallwasserbestimmung ergaben, dass die Krystalle einer Zusammensetzung von der Formel $C_5H_6O_5Zn + 3\,H_2O$ entsprachen, also oxyglutarsaures Zink waren. Beim Abstumpfen der siedend heissen, wässerigen Lösung der Oxyglutarsäure mittels Zinkoxydes bildeten sich in einigen Fällen in geringen Mengen ölige Tropfen, welche jedenfalls ein Nitrosubstitutionsproduct einer höheren Fettsäure darstellen. Verf. hebt noch einen wichtigen Punkt hervor, die völlige Abwesenheit der Xanthoproteïnsäure bei der Zersetzung des Caseïns mittels verdünnter Salpetersäure nach obiger Methode. Mit dem Abbau der Xanthoproteïnsäure scheint die Bildung von Zuckersäure bezw. deren Abbauproduct der Oxalsäure im engsten Zusammenhange zu stehen. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 231.) ω

Bildung von α-Pyrrolidincarbonsäure bei der Hydrolyse des Caseïns durch Alkali.

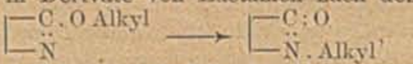
Von Emil Fischer.

Obgleich verschiedene Gründe gegen die Annahme angeführt werden können, dass die Pyrrolidincarbonsäure secundär aus anderen Producten durch die Wirkung der Mineralsäuren bei der Spaltung des Caseïns durch Hydrolyse mit Salzsäure entstehen kann, so schien es dem Verf. doch erwünscht, auch die Hydrolyse des Caseïns durch Alkali von diesem Gesichtspunkte aus zu betrachten. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass bei der Hydrolyse des Caseïns mit Alkali die Pyrrolidincarbonsäure in einer Menge entsteht, welche sich nach der Quantität der in Alkohol löslichen Säure auf 2,5 Proc. und nach der Menge der Kupfersalze auf 1,3 Proc. berechnet. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure wurden 3,2 Proc. erhalten, aber die Operation war mit grösseren Mengen ausgeführt, wobei die Verluste geringer sind. Verf. zieht daraus den Schluss, dass die Bildung der Pyrrolidincarbonsäure unabhängig davon ist, ob die Hydrolyse mit Säuren oder mit Alkalien bewerkstelligt wird. Dass bei Anwendung von Alkali hauptsächlich racemische Aminosäure entsteht, erklärt sich durch die lange Dauer des Erhitzens. Nachdem Verf. gezeigt hat, dass man das Glykokoll recht gut von den anderen Aminosäuren durch Krystallisation des salzsauren Aethylesters trennen und zur Wägung bringen, und dass man das gleiche Verfahren für die Bestimmung des Glykokolls unter den Spaltungsproducten des Leimes anwenden kann, hat er die Zuverlässigkeit dieser Methode durch einige Versuche mit reinem Glykokoll geprüft und fand, dass die Gesammtausbeute 97 Proc. der Theorie betrug. Bei den Gemischen von Aminosäuren, welche aus den Proteïnstoffen entstehen, erfolgt die Krystallisation des salzsauren Glycinesters viel langsamer, so dass es sich empfiehlt, die salzsaure alkoholische Flüssigkeit 24 Std. bei 0° stehen zu lassen. Bei einem Versuche wurden nur 78,5 Proc. des angewendeten Glykokolls wieder gefunden. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 227.) ω

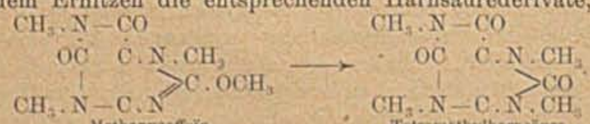
Ueber die Umlagerung von Lactimäthern in Lactame.

Von Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber.

Im Anschluss an die Studien über die Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide[1]) durch Erhitzen haben die Verf. auch cyklische Imidoäther oder Lactimäther in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen. Für deren Umlagerung in Derivate von Lactamen nach dem Schema:



liegt bereits ein Beispiel vor, nämlich der Uebergang der „normalen" in die „Iso"-Cyanursäureäther bei wiederholter Destillation. Eine sehr glatte Umlagerung im gleichen Sinne lässt sich auch in der Harnsäuregruppe beobachten. So liefern die Alkyläther des Hydroxycoffeïns bei andauerndem Erhitzen die entsprechenden Harnsäurederivate, z. B.:

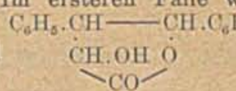
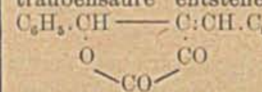
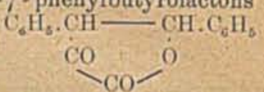


Methoxycoffeïn Tetramethylharnsäure

Methoxycoffeïn, nach Emil Fischer's Angaben aus Chlorcoffeïn und Natriummethylat bereitet, wurde in einem Glasrohre 3 Std. auf 200° erhitzt. Beim Schmelzp. 174° verflüssigte sich der Rohrinhalt zunächst vollständig, um bei etwa 200° langsam wieder zu erstarren. Nach der angegebenen Zeit war die Masse wieder ganz fest geworden. Weitaus die Hauptmenge war Tetramethylharnsäure, die aus Wasser in den bekannten weissen Nadeln vom Schmelzp. 226° krystallisirte. Auf demselben Wege kann man aus dem Aethoxycoffeïn (Schmelzp. 140°) die noch nicht beschriebene Trimethyläthylharnsäure erhalten. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1991.) δ

Ueber *cis-trans*-isomere α-Oxo- und α-Hydroxy-Lactone und die Selection bei dem Aufbau von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Von E. Erlenmeyer jun.

In Gemeinschaft mit Lux hat Verf. früher[2]) über die Reductionsweisen des α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolactons berichtet. Dasselbe hatten die Verf. erhalten durch Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd. Obwohl dasselbe 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und demnach in 2 racemischen Modificationen existiren sollte, wird bei der genannten Condensation nur eine Modification gebildet. Wie die Versuche zeigten, verhält sich dieses Lacton sehr verschieden, je nachdem man es mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Im ersteren Falle werden 2 stereoisomere Hydroxylactone der Formel  gebildet, im letzteren Falle dagegen eine mit den Hydroxylactonen isomere Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_3$, deren Constitution bisher noch nicht mit Sicherheit bewiesen werden konnte. Die beiden Lactone, sowie die Säure gehen beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure über in Desylessigsäure: $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$. Ein genetischer Zusammenhang zwischen den Lactonen und der Säure war bisher nicht nachzuweisen. In Gemeinschaft mit Reis hat Verf. die Reduction des α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolactons und mit Federowsky die Reduction des bei der Condensation von Benzaldehyd mit der Brenztraubensäure entstehenden α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolactons  studirt. Während bei dem Lacton:  eine Isomerie durch die reciproke Bildung des 2-werthigen Radicals .CO.CO.O. nicht hervorgerufen wird, darf man zwei structurisomere Lactone der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ erwarten, bei denen dieselbe Gruppe .CO.CO.O. reciprok an das Radical $C_6H_5.CH.CH.CH_2.C_6H_5$ gebunden erscheint. Verf. erhielt auch zwei Verbindungen von der Formel $C_{17}H_{14}O_3$. Dass beide Körper α-Oxolactone darstellen, liess sich leicht feststellen. Weiterhin sollte der Beweis der Constitution dieser α-Oxolactone erbracht werden. Da aber bei der Darstellung der bisherigen α-Oxolactone durch Condensation nur das eine der denkbaren racemischen α-Oxolactone erhalten worden war, so konnte man vermuthen, dass auch hier nur das eine der beiden durch die Reduction entstandenen Lactone gebildet werden würde, und zwar entstand, wie erwartet, nur die schwerer lösliche Modification des α-Oxolactons. Bei der Bildung stereoisomerer Verbindungen findet unter bestimmten Bedingungen eine merkwürdige Selection statt unter den nach der van't Hoff'schen Theorie möglichen Modificationen. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man als Regel aufstellen: Bei dem Aufbau von Körpern mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Condensation zweier symmetrischer Verbindungen wird vorzugsweise nur eine Modification gebildet, während bei der Bildung von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Addition meist alle denkbaren racemischen Modificationen erhalten werden. Man kennt jetzt drei isomere α-Oxolactone der Formel $C_{17}H_{14}O_3$, von denen zwei mit einander stereoisomer sind, das dritte aber sich von den beiden durch Structurisomerie unterscheidet. Bei der Reduction entstehen aus allen drei Oxolactonen in Uebereinstimmung mit der Theorie je zwei stereoisomere Hydroxylactone. Nach den Untersuchungen des Verf. und seiner Schüler kennt man jetzt vier isomere Verbindungen der Formel $C_{16}H_{14}O_3$, zwei Lactone und zwei Säuren, sowie zehn isomere Verbindungen der Formel $C_{17}H_{16}O_3$, von denen sechs Lactone und vier Säuren darstellen. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1935.) δ

Ueber die Einwirkung von Arylaminen auf *m*-Benzoldisulfonchlorid und 1,2,4-Toluoldisulfonchlorid.

Von J. Troeger und W. Meine.

Die Schwierigkeit, mit der reines 1,2,4-Toluoldisulfonchlorid zu erhalten ist, wenigstens ein solches, das vollständig frei von Toluolmonosulfonchlorid ist, veranlasste die Verf. die Reinheit dieses erstgenannten Chlorides nicht nur durch eine Chlorbestimmung zu ermitteln, sondern auch durch Einwirkung von Aminbasen die Reinheit zu controliren, da anzunehmen war, dass die entsprechenden Anilide bezw. Toluidide der Toluolmonosulfonsäuren bezw. der 1,2,4-Toluoldisulfonsäure wesentliche Unterscheidungsmerkmale in ihren physikalischen Eigenschaften ergeben würden. Die Verf. fanden nämlich bei der Darstellung des 1,2,4-Toluoldisulfonchlorides, dass immer ein Theil der Toluolmonosulfonsäure bei der weiteren Sulfurirung sich derselben entzieht, und dass man nur dann zu einer reinen Disulfonsäure gelangen kann, wenn man, wie gleichfalls auch schon in der Literatur bemerkt ist, nach der zweiten Sulfurirung die Monosulfosäure von der Disulfosäure trennt. Die Einwirkung von Arylaminen auf die oben genannten Sulfonchloride sollte aber gleichzeitig die Frage entscheiden, ob es möglich wäre, die beiden Chloratome dieser Chloride durch einen Aminrest zu ersetzen und so einen Ringschluss zu erzielen. Die Verf. kamen zu einem negativen Resultate, zu demselben, wie W. Autenrieth und R. Hennings[3]), welche die Einwirkung von Anilin auf *m*-Benzoldisulfonchlorid in dieser Hinsicht prüften. Die Verf. erhielten das *m*-Benzoldisulfonanilid, das 1,2,4-Toluoldisulfonanilid, das 1,2,4-Toluoldisulfon-*o*-toluidid und 1,2,4-Toluoldisulfon-*m*-toluidid. Analoge Körper haben sie auch mit Nitranilinen dargestellt, indem sie die Chloride mit den Aminen zusammenschmolzen, jedoch scheinen hier die Umsetzungen nicht ganz so glatt zu verlaufen. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1959.) δ

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 165.
[2]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 2225.
[3]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1388.

Addition von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure an Aldehyde.

Von H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden.

Die Substitutionsproducte des Phenylhydrazins reagiren auf Aldehyde und Ketone, soweit bisher bekannt ist, ebenso wie Phenylhydrazin selbst: unter Wasseraustritt bilden sich substituirte Phenylhydrazone. Eine Sonderstellung nimmt die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure ein. Dieselbe geht mit Aldehyden keine Condensation ein, sondern lagert sich unter Bildung lockerer Additionsproducte an sie an. Diese Additionsproducte sind gelbe, in Wasser leicht lösliche Körper, die sich aus der concentrirten Auflösung des Aldehydes in einer Mischung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure mit wenig Wasser krystallinisch ausscheiden; zum Theil lassen sie sich aus Wasser, allerdings nur bei grösserer Vorsicht ohne Zersetzung, umkrystallisiren. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfallen sie quantitativ in die Componenten; leichter erfolgt die Spaltung noch mit verdünnten Säuren. Die Natriumsalze sind weiss oder hellgelb (beim Nitrobenzaldehyd-Derivate gelb-roth) und durchweg beständiger als die freien Säuren. Sie lassen sich ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisiren. Wasseraustritt und normale Hydrazonbildung war weder durch Erwärmen, noch durch den Einfluss Wasser abspaltender Mittel herbeizuführen. Die neuen Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Additionskörper sind nach der Meinung der Verf. ebenso wie die übrigen Additionsproducte von Phenylhydrazin als Phenylhydrazonhydrate anzusehen, also als aldehydammoniakähnliche Anlagerungsproducte und nicht als Salze. Die Formel des Körpers aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure wäre demnach $C_6H_5.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2000.) *δ*

Ueber eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.

Von Joachim Biehringer und Albert Busch.

Es schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Diazokörper auch mit nicht dissociirbaren, aber sehr reactionsfähigen organischen Verbindungen bei Gegenwart von Kupferpulver in Wechselwirkung treten könnten. Als solche empfehlen sich die Säurechloride, insonderheit das Benzoylchlorid, nachdem Acetylchlorid sich unter den eingehaltenen Bedingungen als zu vergänglich erwiesen hatte. Als die Verf. Diazobenzolchlorid und Benzoylchlorid mit Kupferpulver in Wasser bei Gegenwart einer sehr geringen Menge überschüssiger Salzsäure in Reaction brachten, konnten die Verf. entweder die Bildung von Benzophenon oder von Benzoylazophenol erwarten. Die Reaction verlief jedoch in anderem Sinne. Der entstehende Körper erwies sich als Dibenzoylhydrazobenzol. Der Vorgang würde folglich nachstehenden Gleichungen entsprechen:

$$\text{I. } C_6H_5.N(:N)Cl + Cl.COC_6H_5 + 2\,Cu = C_6H_5.N:N.COC_6H_5 + 2\,CuCl.$$

$$\text{II. } 2\,C_6H_5.N:N.COC_6H_5 = N_2 + \begin{matrix} C_6H_5N.COC_6H_5 \\ C_6H_5N.COC_6H_5 \end{matrix}$$

Genau in der gleichen Weise reagiren auch die Diazoverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins mit Benzoylchlorid bei Anwesenheit von Kupferpulver. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Bildung dibenzoylirter Hydrazokörper aus den Diazoverbindungen des Benzols oder seiner Homologen und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver in wässeriger bezw. kochsalzhaltiger Lösung oder Suspension eine allgemeine Reaction darstellt. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1964.) *δ*

Verbindungen von Chlorsilber mit organischen Basen.

Von Carl Renz.

Schon lange ist die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen organischen Basen erkannt. Verf. hat eine Reihe von Doppelsalzen des Chlorsilbers mit organischen Basen dargestellt und in jeder Hinsicht wohlcharakterisirte und schön krystallisirte Verbindungen erhalten, die im Gegensatze zu dem Chlorsilber-Ammoniak sowohl gegen Licht beständig, als auch bei gewöhnlicher Temperatur recht haltbar sind. Verf. hat genau untersucht das 1,2-Chlorsilber-Pyridinchlorhydrat und das 1,1-Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat. Zur Darstellung des Chlorsilber-Pyridinchlorhydrates, $AgCl(C_5H_5N.HCl)_2$, wird eine Lösung von Pyridin in etwas überschüssiger concentrirter Salzsäure, in der gepulvertes Chlorsilber gelöst und aufgeschlämmt ist, längere Zeit tüchtig durchgeschüttelt und dann vom ungelöst gebliebenen Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei ca. 50° concentrirt bis zur reichlichen Krystallabscheidung. Nach dem Erkalten wird die ziemlich fest gewordene Masse abgesaugt, auf einem Thonteller tüchtig abgepresst und über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Krystallmasse wird in einen grossen Ueberschuss von Amylalkohol gebracht, längere Zeit tüchtig durchgeschüttelt, abgesaugt und mit weiterem Amylalkohol durchgewaschen. Das so erhaltene, sehr schöne, weisse Krystallpulver wird im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. — Zur Darstellung des Chlorsilber-Chinolinchlorhydrates, $AgCl(C_9H_7N.HCl)$, wird Chlorsilber in Chinolin gelöst bis zur vollständigen Sättigung des letzteren und die Lösung bis zum Eintritt der sauren Reaction mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Concentriren durch schwaches Erhitzen auf dem Wasserbade tritt alsbald Krystallabscheidung ein, die rasch zunimmt. Nach dem Abkühlen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Aether durchgewaschen. Das so erhaltene Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat, $AgCl.C_9H_7N.HCl$, besteht aus sehr schönen weissen Nadeln, die ziemlich lichtbeständig und bei gewöhnlicher Temperatur auch haltbar sind. Im Gegensatze zu der analogen Pyridinverbindung wird das Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat durch Aether nicht zersetzt, dagegen wird durch Amylalkohol in kurzer Zeit Chlorsilber abgeschieden, ebenso durch Wasser und Alkohol. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1954.) *δ*

Ueber Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen. II. Mittheilung: Ueber die Einwirkung von *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd auf Vanillin.

Von M. Rogow.

In der ersten Mittheilung[4]) wurde über ein Condensationsproduct berichtet, das sich in Gegenwart von Zinkchlorid aus 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Vanillin unter Austritt von 1 Mol. Wasser gebildet hatte. Auf dieselbe Weise wurden nun *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd condensirt. Von der in der ersten Mittheilung beschriebenen Condensation unterscheiden sich die beiden letzteren dadurch, dass sie schon bei einer niedrigeren Temperatur verlaufen und ausserdem eine beträchtliche bessere Ausbeute an den Condensationsproducten liefern. Dass *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd sich in manchen Fällen leichter condensiren als Benzaldehyd, ist wiederholt beobachtet worden. Verf. hat folgende Verbindungen des Vanillins dargestellt: *p*-Nitrobenzaldivanillin,

$$NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(OH).(OCH_3).(CHO)]_2,$$

p-Nitrobenzaldivanillinhexacetat,

$$NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(O.CO.CH_3).(OCH_3).CH(O.CO.CH_3)_2]_2,$$

m-Nitrobenzaldivanillin, dessen Hexacetat, sowie das Bisphenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldivanillins. Das Studium dieser Dialdehyde wird vom Verf. fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1961.) *δ*

Ueber einige Abkömmlinge des *α*-Picolins. Von K. Feist. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 244.)

Zur Kenntniss des westindischen Sandelholzöles. Von E. Deussen. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 288.)

Ueber die Producte der Zerlegung des *d*-Lupanins von Lupinus albus. Von A. Soldaini. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 260.)

Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate. Von Henry L. Wheeler und Henry F. Merriam. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 439.)

4. Analytische Chemie.

Die Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur.

Von L. Vanino und E. Seitter.

In ihrer Mittheilung geben die Verf. eine Uebersicht über die Arbeiten, welche über die Maassanalyse erschienen sind. Zunächst werden die Urtitersubstanzen besprochen, welche in der Alkalimetrie und Acidimetrie Verwendung finden; in zahlreichen Fällen ist hierbei auch die Herstellung der erforderlichen Lösungen behandelt. Auch die Methode, welche den Uebergang von der Jodometrie zu Acidimetrie bildet, ist angeführt. Hierauf folgen die auf Gewichtsanalyse basirenden Einstellungen. Nach der Alkalimetrie werden die Urtitersubstanzen für Kaliumpermanganat und nach diesen die in der Jodometrie verwendeten Lösungen besprochen. In einem weiteren Abschnitte folgen die Fällungsmethoden mit Silbernitrat, Rhodan, Cyankalium etc. In der Arbeit des Verf. sind ferner die volumetrischen Bestimmungen der Härte eines Wassers, der Salpetersäure mit Indigcarmin, des Zuckers sowie des Gerbstoffs besprochen. In einer Tabelle geben die Verf. eine Zusammenstellung der bei den verschiedenen Methoden der Maassanalyse als Urtitersubstanzen verwendeten Körper, sowie wie viel g der letzteren 1 l Normallösung enthält und wie viel ccm $\frac{n}{10}$-Lösung 0,1 g der Urtitersubstanz entspricht. (Ztschr. anal. Chem. *1902*. **41**, 141.) *st*

Ein neues Reagens auf Ozon.

Von G. W. Chlopin.

Als Reagens auf Ozon empfiehlt Verf. den unter dem Namen „Ursol" D oder T bekannten Theerfarbstoff. Letzteren löst man in absolutem Alkohol und imprägnirt mit der braunen Lösung Streifen gewöhnlichen Filtrirpapieres, welche vor jeder Prüfung frisch bereitet werden müssen. Wird ein solches mit Wasser angefeuchtetes Reagenspapier einer ozonhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so tritt Blaufärbung ein, welch' letztere je nach der Menge des vorhandenen Ozons und je nach Dauer der Einwirkung von Violett in Dunkelblau übergeht. Zum Vortheile vor dem Jodkaliumstärkepapier wird das Ursolpapier von Wasserstoffsuperoxyd gar nicht verändert. Salpetrigsäureanhydrid, Chlor und Brom färben das Ursolpapier zuerst bläulich-grün, welche Farbe bald in Gelb übergeht. Kohlensäure ist ohne jeden Einfluss auf das neue Ozonreagens. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. *1902*. **5**, 504.) *st*

Eine neue mikrochemische Bestimmung von Haloidsalzen.

Von Ad. Schücking.

Das Verfahren gründet sich auf die Verminderung der Löslichkeit von Methylenblau und gestattet angeblich auch eine Differenzirung von Chlor-, Brom- und Jodsalzen. Wie weit der Einfluss sonstiger Salze berücksichtigt wurde, ist aus der kurzen Mittheilung nicht ersichtlich. (Centralbl. inn. Med. *1902*. **23**, 609.) *sp*

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 3.

Zur Schwefelsäurebestimmung.

Von O. Trachmann.

Bekanntlich entsteht bei Schwefelsäurebestimmungen, sobald grössere Mengen Wasser einzudampfen sind, dadurch eine Fehlerquelle, dass die Verbrennungsproducte des Leuchtgases sich mehr oder weniger im einzudampfenden Wasser lösen. Das übliche Reinigungsverfahren der Gaswerke beseitigt zwar den Schwefelwasserstoff, macht aber trotzdem das Gas nicht völlig schwefelfrei, so dass im Strassengase durchschnittlich noch 40—90 g Schwefel in 100 cbm Gas enthalten sind. Bis auf einen geringen Procentsatz ist dieser Schwefel als Schwefelkohlenstoff vorhanden und lässt sich nach den Versuchen des Verf. bis auf Spuren durch Anilin entfernen, indem man Waschflaschen verwendet, die mit anilingetränkten Filtrirpapierschnitzeln gefüllt sind. Das Anilin addirt den Schwefelkohlenstoff unter Bildung von phenyldithiocarbaminsaurem Anilin und weiter unter Bildung von Thiocarbanilid, letzteres unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, der natürlich durch eine entsprechende zweite Waschflasche zu beseitigen ist. (Pharm. Ztg. *1902.* **47**, 470.) *s*

Die volumetrische Bestimmung von Thonerde, sowie von freier und gebundener Schwefelsäure in Alaunen.

Von Alfred H. White.

Wenn eine Alaunlösung, zu welcher neutrales Kalium-Natriumtartrat (Rochelle's Salz) gegeben ist, mit Baryumhydroxyd titrirt wird, so wird das verwendete Baryumhydroxyd der mit dem Aluminiumoxyd verbundenen Schwefelsäure plus freien Schwefelsäure entsprechen. Die an Natrium oder Kalium gebundene Schwefelsäure wird nicht bestimmt. Wenn eine zweite Alaunlösung zur Trockene verdampft, der Rückstand in neutraler Natriumcitratlösung wieder aufgelöst und mit Baryumhydroxyd titrirt wird, so verbraucht man eine kleinere Menge Baryumhydroxyd, und die Differenz zwischen den bei den zwei Titrationen gebrauchten Mengen Baryumhydroxyd ist gleich $^1/_3$ des Aluminiumoxyds. Aus diesen beiden Titrationen kann das Aluminiumoxyd und die mit ihm verbundene Schwefelsäure berechnet werden, gleichviel ob der Alaun basisch oder sauer ist, und wenn der Alaun sauer ist, auch der Ueberschuss der Säure über die zur Bildung des normalen Sulfates erforderliche Säuremenge. Käufliches Aluminiumsulfat kann in seinem festen Zustande freie Säure enthalten, obgleich in der Lösung derartig ungebundene Säure verschwinden kann, indem sie sich mit den im festen Salze vorhanden gewesenen basischen Antheilen verbindet. Derartige freie Säure kann durch Auflösen des festen Salzes direct in Citrat und durch Titriren mit Baryumhydroxyd zugleich bestimmt werden. Diese Methode giebt Resultate, welche gut mit denjenigen der Beilstein'schen und Grosset'schen Methode übereinstimmen, zeigt aber nicht, dass der Alaun mehr Säure enthält, als nöthig ist, um mit dem Aluminiumoxyd das normale Salz zu bilden. Wenn Aluminiumsulfat mit Baryumhydroxyd auf diese Weise in Gegenwart von neutralem Alkalitartrat oder -citrat titrirt wird, so wird die Fällung des Baryumsulfates eine Zeit lang verzögert, von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden, und wenn sich der Niederschlag bildet, so geschieht dies in sehr eigenthümlicher colloidaler Form. Derselbe soll weiter untersucht werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 457.) *γ*

Die Bestimmung von Kupfer durch Aluminiumblech.

Von George E. Perkins.

Die folgende Methode ist eine Modification des Verfahrens von A. H. Low. Das Kupfer wird durch ähnliche Behandlung wie bei dem Low'schen modificirten Cyanid-Verfahren als Sulfat in Lösung gebracht. Die Lösung wird abgedampft, bis alle Salpetersäure abgetrieben ist und dicke weisse Dämpfe auftreten. Man giebt Wasser zu, bis die Verdünnung ungefähr 50 ccm Wasser auf 10 ccm Schwefelsäure beträgt. Aluminiumblech wird in Stücke von 40 qmm Oberfläche zerschnitten, wobei eine Ecke an jedem Stück aufgebogen wird zur besseren Handhabung. Zwei oder drei dieser Stücke werden in das die Kupferlösung enthaltende Becherglas gebracht. Danach wird die Lösung gekocht. In ca. 5 Minuten schlägt sich alles Kupfer auf den Aluminiumblechstücken nieder. Anstatt das niedergeschlagene Kupfer wieder aufzulösen und mit Cyanidlösung zu titriren, spült man das niedergeschlagene Kupfer besser in einen tarirten Goochtiegel, indem man schliesslich mit Alkohol nachwäscht und den Alkohol abbrennt. Nach dem Trocknen wägt man als metallisches Kupfer. Bei der Zubereitung des Filters muss, um ein gutes Filter zu erhalten, eine genügende Menge Asbest genommen werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 478.) *γ*

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium.

Von F. Litterscheid.

Eine mit schwefliger Säure vermischte neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung setzt sich mit Jodkalium bekanntlich in Kupferjodür, saures Kaliumsulfat und freie Schwefelsäure um:

$$2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Kennt man die zur Fällung des Kupfers erforderliche Menge Jodkalium, so lässt sich der Kupfergehalt der Lösung berechnen, und zwar entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodkaliumlösung 0,02497 g Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$). Selbstverständlich dürfen bei dieser Bestimmung keine anderen durch Jodkalium fällbaren Basen, sowie keine Körper vorhanden sein, welche aus Jodkalium Jod frei machen. Die Einstellung der Jodkaliumlösung geschieht entweder nach Volhard mit Silbernitrat und Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung, oder in der Weise, dass 20 ccm $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung, welcher man eine Spur Kaliumnitrit, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung hinzugefügt hat, tropfenweise mit der Jodkaliumlösung versetzt werden, bis eine bläulichgrüne Färbung eintritt. Bei der Ausführung der Kupferbestimmung wird die möglichst concentrirte neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung, welche nicht weniger als 0,1 g Cu enthalten soll, in einem 200—500 ccm-Messkolben mit einigen ccm schwefliger Säure und einem mässigen Ueberschuss von $\frac{n}{10}$-Jodkaliumlösung versetzt. Nach etwa 1 Std., d. h. nachdem das Kupferjodür in die grob krystallinische Form umgewandelt ist, füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, filtrirt und verwendet einen aliquoten Theil des Filtrates zur Titration des überschüssigen Jodkaliums nach Volhard. Nach vorstehendem Verfahren kann das Kupfer in Legirungen von Kupfer und Silber, Kupfer und Wismuth, Kupfer und Nickel, Kupfer und Zink, ferner in Legirungen von Kupfer, Nickel und Zink, Kupfer, Zink und Blei, sowie von Kupfer, Zink und Zinn bestimmt werden. Handelt es sich um eine Legirung von Kupfer und Silber, so löst man ca. 1 g derselben in Salpetersäure und verdampft die Lösung zur Entfernung der salpetrigen Säure unter Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure bis fast zur Trockene. In der auf ca. 50 ccm gebrachten Lösung titrirt man das Silber mit $\frac{n}{10}$-Jodkaliumlösung unter Zusatz einer Spur Kaliumnitrit und von Stärkekleister. Ist der Kupfergehalt der Legirung viel grösser als der Gehalt an Silber, so wird die Flüssigkeit mit dem Jodsilberniederschlage in einen Messkolben gespült, auf ca. je 0,1 g Cu 20 ccm $\frac{n}{10}$-Jodkaliumlösung hinzugegeben und das Kupfer in oben erwähnter Weise ermittelt. Ist der Silbergehalt der Legirung annähernd gleich dem Kupfergehalte oder noch grösser, so muss man den Jodsilberniederschlag wegen seines grossen Volumens abfiltriren, auswaschen und erst das Filtrat zur Kupferbestimmung verwenden. Enthält die Legirung ausser Kupfer und Silber noch Wismuth, so wird das Silber in einem aliquoten Theile der von der salpetrigen Säure befreiten salpetersauren Lösung nach Volhard bestimmt; in einem anderen Theile der Lösung fällt man das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt in dem eingedampften Filtrate das Wismuth als Oxychlorid. Aus dem Filtrate des Wismuthoxychlorides wird das Kupfer als Sulfid gefällt und letzteres in Salpetersäure gelöst. Die Lösung übersättigt man mit Ammoniak, kocht eine Minute und verwendet die mit Essigsäure angesäuerte Lösung zur Kupferbestimmung. Handelt es sich um eine Legirung von Wismuth und Kupfer, so wird das erstere mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak als basisches Carbonat aus der eingedampften salpetersauren Lösung abgeschieden und das Kupfer in dem mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Filtrate ermittelt. Nickel und Zink üben keinen störenden Einfluss bei der Kupferbestimmung nach obigem Verfahren aus. Bei Gegenwart von Blei wird dieses als Sulfat abgeschieden und das Kupfer im Filtrate ermittelt. Bei einer Legirung von Kupfer und Zinn behandelt man 0,6—1 g mit 6 ccm Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und fügt nach und nach 3 ccm Wasser hinzu. Nach erfolgter Zersetzung der Legirung wird der Rückstand mit ca. 50 ccm heissem Wasser versetzt, das Filtrat von der Metazinnsäure ammoniakalisch und nach kurzem Kochen essigsauer gemacht und zur Kupferbestimmung verwendet. (Ztschr. anal. Chem. *1902.* **41**, 219.) *st*

Ueber das Uranpecherz von Sanct Joachimsthal und über die Uranprobe.

Von F. Janda.

Seit den 30er Jahren werden Uranpecherz und Uranoxyde zur Färbung von Glasflüssen benutzt, 1853 wurde in Joachimsthal selbst das erste Urangelb erzeugt. Die technisch verwertheten Handelsproducte sind: Natrium-, Kalium- und Ammoniumuranat, ersteres in mehreren Farbtönen, Urannitrat und Uranprotoxyd. Die in die Fabrik gelangenden Scheideerze halten 57 Proc. U_3O_8, die Schliche 52 Proc., ganz reines Erz 79,2 Proc. Eine vollständige Analyse des Erzes ergab: 49,949 Proc. U_3O_8, 0,711 As_2S_3, 1,848 PbS, 0,250 PbO, 1,115 Cu_2S, 0,308 Bi_2S_3, 0,040 Ag_2S, 7,928 $Fe_2S_3 + FeS_2$, 1,136 Fe_2O_3, 6,960 $FeCO_3$, 3,245 Al_2O_3, 1,093 ZnS, 0,107 MnO_2, 3,690 $CaCO_3$, 0,893 $CaSO_4$, 0,756 $MgCO_3$, 0,068 $MgSO_4$, 18,545 SiO_2, 0,015 V_2O_5, 1,343 H_2O. Die in Joachimsthal als Einlösungsprobe angewandte Probirmethode stammt von Patera und wird in der von Seifert modificirten Form wie folgt ausgeführt. Man digerirt 2,5 g reiche oder 5 g arme Erze in fein zerriebener Form unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses mit Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser und übersättigt schwach mit gesättigter Sodalösung. Dann erhitzt man schnell zum Kochen, um das entstandene kohlensaure Uranoxydnatron aufzulösen und die Bicarbonate von Kalk und Eisen zu zersetzen. Bei längerem Kochen würde auch das Uranylnatriumdoppelcarbonat (UO_2CO_3, $2Na_2CO_3$) zerlegt werden. Man filtrirt und wäscht mit Wasser, bis eine Probe des Filtrates mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt keine Braunfärbung mehr giebt.

Das goldgelbe Filtrat wird mit einer 24-proc. Natronlauge (1,27 spec. Gew.) versetzt, um saures uransaures Natrium ($Na_2O, 2UO_3 + 6H_2O$) zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet, Filter und Niederschlag getrennt verbrannt, das gleichmässig gefärbte Product zur vollständigen Entfernung der Alkalien mit Wasser gewaschen, wieder geglüht und gewogen als $Na_2U_2O_7$ (= Gewicht g). Man löst die Substanz jetzt in Salpetersäure. Rückstand von Kieselsäure wird abfiltrirt und gewogen (a), Filtrat mit Sodalösung schwach übersättigt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Sulfidniederschlag wird abfiltrirt, getrocknet in Oxyd umgewandelt und gewogen (b). Das Gewicht des Natriumuranates ist also g— (a + b), wovon 88,5 Proc. U_3O_8 sind. Verf. bespricht dann noch einzelne Punkte der Analyse und andere Vorschläge für die Analyse, ferner die Verwendung der Uranpräparate für verschiedene Glassorten. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902*. **50**, 283.) *u*

Ueber die Jodometrie des Goldes.

Von Erwin Rupp.

Wenig bekannt und bislang kaum verwerthet ist die Reducirbarkeit von Goldchloridlösungen mittels arseniger Säure im Sinne der Gleichung: $3As_2O_3 + 4AuCl_3 + 6H_2O = 3As_2O_5 + 12HCl + 4Au$. Verf. hat mit Spiess den quantitativen Verlauf der Reaction festgestellt, und es gelang, hierauf eine einfache Titration von Goldlösungen zu basiren. Die Reduction wird mit einer bekannten, im Ueberschusse vorhandenen Menge von arseniger Säure vorgenommen und der Ueberschuss an letzterer jodometrisch zurückgemessen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2011.) *δ*

Ueber die maassanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber.

Von Erwin Rupp und Ludwig Krauss.

Quecksilber-Bestimmung: Als Versuchsflüssigkeit diente eine Lösung von 25,3529 g reinsten Quecksilberoxydes in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, die mit Wasser auf 1000 ccm ergänzt worden war. 10 ccm dieser Lösung wurden mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt, dazu 1—2 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung, sowie eine zur vollständigen Entfärbung hinreichende Menge, ca. 30 Proc., Salpetersäure zugesetzt. Sodann wurde mit $\frac{n}{10}$-Rhodanlösung in der üblichen Weise bis zur bestehen bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titrirt. — Quecksilber und Silber. 10 ccm der mehrfach angewandten Mercurisalzlösung und 10 ccm $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung werden wie oben mit Wasser, Eisenalaun und Salpetersäure versetzt und dann in der üblichen Weise mit $\frac{n}{10}$-Rhodanlösung bis zum Erscheinen der charakteristischen Endreaction titrirt, die hier mit derselben Schärfe, wie bei den Einzeltitrationen, eintritt. Die Rhodanlösung erzeugt zunächst keine Fällung, ein Beweis, dass das Quecksilber zuerst in Rhodanid übergeführt wird, welches sich anfangs in noch unverändertem Mercurinitrat auflöst, während das Silber erst in zweiter Linie gefällt wird. Nachdem so die Summe beider Componenten ermittelt worden war, wurde in einer Mischung von je 10 ccm der beiden Lösungen das Silber nach Gay-Lussac mit $\frac{n}{10}$-Natriumchloridlösung titrirt, indem die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatze von Chlornatriumlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt wurde. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2015.) *δ*

Ausmittelung des Quecksilbers in Vergiftungsfällen.

Von D. Vitali.

Eine gerichtliche Untersuchung auf Quecksilber giebt dem Verf. Veranlassung zu folgender Bemerkung. Es ist nicht in absolutem Sinne wahr, dass das aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagene Quecksilbersulfid von der Salpetersäure gar nicht angegriffen werde. Bei einem längeren Kochen mit einer Mischung aus Salpetersäure und einer gleichen Menge Wasser kann zwar das Quecksilbersulfid zum Theil oxydirt und in Nitrat verwandelt werden; das gebildete Nitrat bildet dann eine weisse Doppelverbindung mit dem unangegriffenen Quecksilbersulfide, welche man bei oberflächlicher Betrachtung als Bleisulfat ansehen könnte. Ueber die Bildung dieser Verbindung wird in den Lehrbüchern der Mineralanalyse keine Angabe gemacht. Die Verbindung ist schon seit lange bekannt und unterscheidet sich nicht von der bereits von Rose studirten und beschriebenen, welche sich bildet, wenn man in eine Mercurinitratlösung eine ungenügende Menge Schwefelwasserstoff einleitet. — Wenn daher nach der Behandlung des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages mit Salpetersäure sich ein weisses Pulver bildet, so soll dieses nach dem Auswaschen gleich wie schwarzes unangegriffenes Quecksilbersulfid behandelt werden. Es löst sich die Doppelverbindung, Bleisulfat aber, wäre dieses auch anwesend, bleibt ungelöst. In der Quecksilberlösung wird nachher, nach dem Verjagen der überschüssigen Säure, das Quecksilber durch seine Reactionen erkannt. Diese Beobachtung ist für die toxikologische Chemie beachtenswerth; einige Fälle werden vom Verf. angeführt, bei denen, obgleich die Vergiftung mit Quecksilberchlorid ausser Zweifel war, doch durch die Analyse das Metall sich nicht auffinden liess. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass solches Misslingen in dem vom Verf. mitgetheilten Verhalten seine Erklärung findet. (Boll. chim. farmac. *1902*. **41**, 149.) *ζ*

Die Jodzahlbestimmung mittels Jodmonochlorid-Eisessig-Lösung und die damit erzielten Ergebnisse.

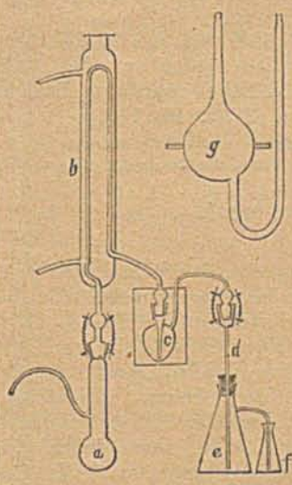
Von J. Wijs.

Um die Ursache der von verschiedenen Autoren beobachteten verschiedenen Beständigkeit der Jodmonochloridlösung aufzuklären, wurden Versuche unter wechselnden Bedingungen ausgeführt und Folgendes gefunden: Der Titer der Jodmonochloridlösung in reinster 99-proc. Essigsäure nimmt in einem halben Jahre nur um $\frac{1}{2}$ Proc. seines ursprünglichen Werthes ab. Verwendet man als Lösungsmittel des Jodmonochlorides 95-proc. Essigsäure, so beträgt die Abnahme des Titers das $3\frac{1}{2}$-fache wie bei der 99-proc. Säure. Enthält die Jodmonochloridlösung Jodtrichlorid, so nimmt der Titer über 2 Proc. ab. Den grössten Einfluss auf die Beständigkeit des Titers übt jedoch die Qualität der verwendeten Essigsäure aus, d. h. unter Verwendung einer Säure, welche Bichromatlösung etwas reducirt, wird der Titer unbeständiger. Zur Bereitung der Jodmonochloridlösung kann man ausser der bekannten Herstellungsweise aus Jodlösung in Eisessig und Chlor auch 9 g Jodtrichlorid in 1 l Eisessig lösen und, nachdem der Titer der Lösung mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat bestimmt ist, so viel fein zerriebenes Jod hinzufügen, dass der Titer der Lösung etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ mal so gross wird. Statt des Chloroforms verwendet Verf. Tetrachlorkohlenstoff, welcher Bichromatlösung und Schwefelsäure auch nach längerem Stehen nicht reduciren darf. Der Jodüberschuss bei Fettuntersuchungen soll etwa 70 Proc., die Einwirkungsdauer für feste Fette und nicht trocknende Oele wenigstens 15 Min., für Leinöl 1 Std. betragen. Nach dem Verf. sind die Unterschiede, welche einige Autoren beim Arbeiten mit Jodmonochloridlösung in Eisessig und mit der v. Hübl'schen Lösung beobachtet haben, auf die Ausführung der alten v. Hübl'schen Methode zurückzuführen. Nach letzterer muss man bei längerer Einwirkung, z. B. bei der Untersuchung von Leinöl, zu niedrige Resultate erhalten, wenn dem Versuche die bei Beginn der Arbeit ausgeführte Titerstellung zu Grunde gelegt ist. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1902*. **5**, 497.) *st*

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Glycerins.

Von S. Zeisel und R. Fanto.

Das Verfahren der Verf. beruht darauf, dass das Object der Analyse unter der Einwirkung kochender wässeriger Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 eine Umwandlung in ein flüchtiges Jodalkyl erfährt, dessen Dampf in alkoholische Silbernitratlösung eintritt. Mit dieser setzt er sich zur äquivalenten Menge Jodsilber um, welches zur Wägung gelangt oder maassanalytisch bestimmt wird. Das aus Glycerin durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in der Hitze gebildete Endproduct ist Isopropyljodid. Der von den Verf. verwendete Apparat ist eine Modification des von Zeisel beschriebenen ursprünglichen Methoxyl-Apparates. Er besteht, wie aus der Figur ersichtlich ist, aus folgenden Theilen: *a* Kochkölbchen von ca. 40 ccm Inhalt mit stark verengtem Seitenrohre für die Zuführung von Kohlendioxyd; *b* Lauwasserkühler, welcher mittels seines unteren Schlauchansatzes mit dem gebogenen Rohre der Ehmann'schen Erwärmungsvorrichtung *g* und mittels des zweiten Ansatzes mit der anderen Mündung derselben in Verbindung gebracht wird; *c* Blasenzähler, welcher etwa zu einem Drittel mit einer dünnen Aufschlämmung von reinem rothen Phosphor in Wasser oder mit Kaliumarsenitlösung gefüllt wird und in einem Becherglase mit Wasser steht; *e* und *f* sind Erlenmeyerkolben, der grössere mit einer Marke für 45 ccm, der andere mit einer solchen für 5 ccm versehen. Die Verf. beschreiben ausführlich die Herstellung der Reagentien und dann die Ausführung der Operation. Der Kühler wird mit dem Ehmann'schen Heizkörper verbunden und von oben mit so viel Wasser beschickt, dass auch die oberste Biegung des Kühlrohres davon bedeckt ist. Unter den Heizapparat stellt man dann eine Flamme, die so regulirt wird, dass das Wasser im Kühler eine Temperatur von $60^0 \pm 10^0$ C. zeigt. Eine zweite Flamme stellt man unter das mit Wasser gefüllte Becherglas, in dem sich der Blasenzähler befindet; das Wasser soll hier ungefähr die gleiche Temperatur haben, wie das im Kühler circulirende. Die beiden Vorlagen werden mit klarer Silberlösung bis zur Marke gefüllt, angesetzt und ein Kipp'scher Kohlensäureapparat derart eingestellt, dass in der Secunde etwa 3 Blasen durch eine vorgelegte, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung beschickte Waschflasche hindurchgehen. Das Substanzgewicht bezw. die Verdünnung der Lösung sollen so gewählt werden, dass man nicht mehr als 0,4 g Jodsilber erhält. Das Kölbchen wird mit einem Splitter unglasirten Thones oder einem Stückchen Bimsstein versehen, mit 15 ccm der bereits abgemessenen und neben dem Apparate bereit gehaltenen Jodwasserstoffsäure beschickt,



sofort an den Kühler angesetzt und mit der Waschflasche des Kohlensäureapparates verbunden. Ist die zu analysirende Substanz wasserfrei, so wird Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7, anderenfalls solche vom spec. Gew. 1,9 verwendet. An das Kochkölbchen wird ein kleines Glycerinbad herangeschoben, so dass das Niveau des Glycerins und das der Flüssigkeit im Kochgefässe gleich hoch stehen, und eine Flamme unter dem Bade so eingestellt, dass die Jodwasserstoffsäure während des ganzen Versuches schwach siedet. Kurze Zeit nach dem Beginne des Siedens bildet sich am unteren Ende des Einleitrohres ein gelber, mitunter bräunlich verfärbter Beschlag. Etwas später trübt sich die Silbernitratlösung im ersten Kölbchen, und es scheidet sich darin eine deutlich krystallinische weisse Verbindung von Jodsilber mit Silbernitrat aus. Diese Verbindung färbt sich oft, namentlich wenn grössere Mengen Isopropyljodid in die Silberlösung gelangen, durch theilweise Umwandlung in Jodsilber deutlich gelb. Schliesslich klärt sich die Flüssigkeit über dem Niederschlage trotz der durchstreichenden Kohlendioxydblasen. Nach Beendigung der Operation bringt man Niederschlag nebst Mutterlauge in ein 600 ccm fassendes Becherglas, fügt Wasser hinzu bis gegen 450 ccm Flüssigkeit, versetzt mit 10—15 Tropfen verdünnter Salpetersäure, stellt auf's Wasserbad und verarbeitet die Flüssigkeit nach erfolgter Abkühlung weiter. (Ztschr. landw. Versuchsw. Oesterr. *1902*. 5, 729.) *ω*

Ueber das Verhalten des Arabans zu Fehling'scher Lösung.

Von E. Salkowski.

Früher hat Verf. angegeben, dass das Xylan aus der alkalischen Lösung durch Fehling'sche Lösung ausgefällt wird, das Araban dagegen nicht. Die Ausdehnung der Versuche auf Gummi arabicum hat aber gezeigt, dass dieser Schluss nur in eingeschränktem Maasse richtig ist, und dass Araban unter gewissen Umständen auch fällbar ist. Aus den noch weiter angestellten Versuchen geht hervor, dass ein Ueberschuss an Fehling'scher Lösung die Fällung des Arabans verhindert, was sich dadurch erklärt, dass die Arabankalium-Kupferverbindung in Fehling'scher Lösung löslich ist, wenn auch nur langsam. Der Unterschied in dem Verhalten alkalischer Xylan- und Arabanlösung gegen Fehling'sche Lösung ist äusserst geringfügig, abgesehen von der Beschaffenheit des Niederschlages, die, wenn nur Xylan und Araban vorhanden sein können, die Entscheidung darüber, welches Pentosan vorhanden ist, wohl gestattet. Aus der gemeinsamen alkalischen Lösung von Araban und Xylan fällt alkalische Kupferlösung natürlich ein Gemisch der Kupferverbindungen beider Körper aus. Aus den Kupferverbindungen wieder dargestellt, lassen sie sich indessen durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser leicht trennen; ein geringer Gehalt des in Lösung gehenden Arabans an Xylan wird allerdings schwerlich ganz zu vermeiden sein, während das Xylan durch anhaltendes Waschen mit Wasser vom Araban befreit werden kann. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **35**, 240.) *ω*

Zuckerbestimmung in der Rübe.

Von Gonnermann.

Verf. fand Krüger's Apparat sehr bewährt und bei 30 Minuten Digestionszeit auch zur alkoholischen Digestion brauchbar. Bei 313 Parallelproben ergab letztere stets (bis auf 32 Fälle) niedrigere Zahlen als Pellet's Methode. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. **10**, 796.)

Pellet hat die vom Verf. benutzte Alkohol-Menge und -Concentration, sowie die Menge des Bleiessigs schon wiederholt als zu hoch und als Quelle der gefundenen Differenzen beanstandet. *λ*

Analytischer Diffusionsapparat.

Von Stiepel.

Der vom Verf. construirte Apparat bezweckt, durch Diffusion von Rübenbrei im Kleinen, gemäss der jeweilig im Grossbetriebe üblichen Arbeitsweise, eine nachweislich vollständige Extraction des Breies durch ein kleines Wasservolumen zu bewirken und einen Saft zu erhalten, der mittels entsprechender Spindeln die Feststellung der Rübensaft-Reinheit gestattet. Jede Operation dauert 30 Min., doch können gleichzeitig eine ganze Anzahl vorgenommen werden. Ausser der Saftreinheit kann man auch den Mark- und Zuckergehalt von Rüben, sowie jenen von Melassenfuttermitteln und dgl. in bequemer Weise bestimmen. (Ztschr. Zuckerind. *1902*. **52**, 493.) *λ*

Neues Verfahren zur Bestimmung des Tannins.

Von Ed. Crouzel.

Dieses Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Analgesintannates in Wasser. Es lässt sich auf alle gerbstoffhaltige Producte beliebiger Herkunft anwenden, leicht und relativ rasch ausführen. Das Verfahren besteht einfach darin, dass man das zu bestimmende Tannin in destillirtem Wasser löst und Analgesin (Dimethylphenylpyrazolon) zugiebt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Man berechnet die verwendete Menge Analgesin, welche der des gefällten Tannins gleich ist. Wenn sich das Ende der Reaction schwierig fassen lässt, so hat man nur einen Ueberschuss an Analgesin hinzuzugeben, welcher den Niederschlag des Analgesintannates nicht wieder auflöst. Man giebt Natriumbicarbonat in nahezu der doppelten Menge des angewendeten Analgesins hinzu. Aus der zuerst milchigen und regelmässig opaken Flüssigkeit scheidet sich ein klumpiger Niederschlag aus; die darüber stehende Flüssigkeit ist grünlich gefärbt. Der Niederschlag des Analgesintannates wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und bei 100° im Ofen getrocknet. Man kann auch derart verfahren, dass man titrirte Lösungen verwendet, die Grenze der Reaction ist aber ziemlich schwierig zu fassen, so dass der gravimetrischen Methode der Vorzug zu geben ist. — Das Analgesintannat stellt ein braun-gelbes Product von der Consistenz einer Pillenmasse dar, erhärtet an der Luft und besitzt dann harzähnlichen Bruch. (Répert. Pharm. *1902*. 3. Sér. **14**, 248.) *γ*

Bestimmung der Lactose in der Milch. Von G. Patein. (Journ. Pharm. Chim. *1902*. 6. Sér. **15**, 505.)

Die quantitative Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren in Seifen, Fetten, Ceresin etc. Von Holde und Marcusson. (Mitth. Königl. techn. Versuchsanst., Berlin *1902*. **20**, 40.)

Die analytischen Constanten von Klauenfett, Talg und Kammfett. Von A. H. Gill und A. W. Rowe. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 466.)

Eine Prüfung auf die Klebbeschaffenheit von Schmierölen. Von Augustus H. Gill. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 467.)

Die Reaction auf Zuckerarten mit *o*-Nitrophenylpropiolsäure. Von C. Arnold und M. Behrens. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 459.)

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen. Von J. Boes. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 470.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Zur Butteruntersuchung.

Von A. Kickton.

Nach dem Verf. darf man ein Butterfett mit einer Meissl'schen Zahl von 20 noch als rein ansehen, wenn die Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl und die Halphen'sche Reaction auf Baumwollsamenöl negativ ausfallen. Bei Fetten mit niedrigen Meissl'schen Zahlen wird sich ausserdem die Ausführung der Bömer'schen Cholesterinprobe empfehlen. Bei Butter, welche aus dem Auslande importirt ist, wird die Sesamölreaction gewöhnlich auch in den Fällen versagen, in welchen ein Zusatz von Margarine stattgefunden hat, da im Ausland hauptsächlich das Baumwollsamenöl wegen seines niedrigen Preises bei der Margarinefabrikation Verwendung findet. Betreffs des Nachweises von Margarine in Butter mittels der Cholesterin- bezw. Phytosterinkrystalle bemerkt Bömer, dass ein Zusatz von 10 — 20 Proc. Margarine nicht mehr an den Krystallformen des abgeschiedenen Cholesterins, sondern nur aus dem Schmelzpunkte des aus der Cholesterin-Phytosterinmischung dargestellten Essigsäureesters erkannt werden kann. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel *1902*. 5, 458.)

Mit der Beurtheilung der Butter dürfte es der Verf. unbedingt zu leicht nehmen, wenn er Fette mit solch' niedrigen Meissl'schen Zahlen für rein erklärt, vorausgesetzt, dass keine Reactionen auf Baumwollsamenöl und Sesamöl erhalten werden. Denn mindestens ist doch eine Meissl'sche Zahl von 20 nur in seltenen Fällen beobachtet worden, und diese hängt viel von der Lactationsperiode ab. Dass man einen Margarinezusatz von 10—20 Proc. für gewöhnlich nicht mehr an der Krystallform des Cholesterins erkennt, kann auch der Ref. bestätigen, denn im Allgemeinen lassen sich noch 3 Proc. Baumwollsamenöl an den charakteristischen Krystallen der Cholesterin-Phytosterinmischung in einem thierischen Fette nachweisen, während der Nachweis von 1,5 Proc. Oel noch sicher mittels des Schmelzpunktes des essigsauren Cholesterin- bezw. Phytosterinesters gelingt. Für Baumwollsamenöl ist jedoch unbedingt die Halphen'sche Reaction die schärfste. *st*

Mittheilung über Hamananatto, eine Art vegetabilischen Käses.

Von S. Sawa.

Dieses eigenthümliche Product wird aus Soja-Bohnen dargestellt, wie auch zwei andere Arten von vegetabilischem Käse in Japan hergestellt werden, „Miso" und „Natto"; es hat aber einen anderen Geruch und Geschmack und besitzt nicht die schleimige Beschaffenheit des gewöhnlichen „Natto". Es wird nur in den centralen Provinzen Japans, besonders in der Provinz Mikawa und Totomi, hergestellt. Das Product hat einen angenehmen salzigen Geschmack und einen etwas an frische Brotkruste erinnernden Geruch. Zur Darstellung des Productes werden die Soja-Bohnen gut gewaschen, weich gekocht, auf Strohmatten ausgebreitet und mit Weizenmehl gemischt (6 l Mehl auf 10 l Soja-Bohnen). Es entwickeln sich nun Schimmelpilze, bald darauf wird das Gemisch aber drei Tage lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, wahrscheinlich um die Pilze zu tödten, und danach in flache Kübel gebracht. Nach 12—13 Tagen wird etwas Kochsalz und Ingwer zugesetzt. Sodann wird die ganze Masse in Gefässen unter Druck ca. 30 Tage lang gehalten. Ein sorgfältig von Ingwer- und Strohtheilchen befreites Stück dieses Käses wurde getrocknet, pulverisirt und durch ein 0,5 mm-Sieb abgesiebt. Verf. fand die chemische Zusammensetzung der trockenen Masse zu: Eiweissstickstoff 3,57, Rohfett 3,44, Rohfaser 6,87, Gesammt-Kohlenhydrate (ausser Cellulose) 8,40 und Gesammt-Asche (einschliesslich des zugesetzten Salzes) 18,54 Proc. Die frische Probe enthielt 44,73 Proc. Wasser und 55,23 Proc. Trockensubstanz. Mindestens drei verschiedene Arten Bakterien sind in dem Producte vorhanden. Die zahlreichsten Colonien auf Agar bestehen aus zwei Arten. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 419.) *γ*

Zur Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit.

Von G. Barth.

Der von H. Sellnick zur Bestimmung der Backfähigkeit eines Mehles verwendete, Artopton genannte Apparat, welcher aus einem mit Haube versehenen Kessel besteht, in welchem das Mehl mittels des aus 20 ccm Wasser durch eine Spiritusflamme erzeugten Dampfes gebacken werden soll, liefert keine übereinstimmenden Resultate, da die Temperatur in dem Kessel höchstens 85° erreicht. Bringt man dagegen in dem Artopton 100 ccm Wasser mit einem Bunsenbrenner innerhalb 5 Min. zum Sieden, setzt das Kochen 10 Min. fort und hebt den Deckel nach weiteren 5 Min. ab, so kann der Apparat zwar zur Feststellung gröberer Qualitätsunterschiede dienen, jedoch lassen sich durch das Verfahren keineswegs feinere Qualitätsunterschiede feststellen. Bessere Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Mehles bezüglich seiner Backfähigkeit erhält man durch die Bestimmung des nassen und trockenen Klebers, welcher in bekannter Weise durch Auskneten des aus 25 g Mehl und ca. 12 ccm Wasser erhaltenen Teiges mit Wasser gewonnen wird. Nach Wägung des mit der Hand abgepressten feuchten Klebers übergiesst man den letzteren mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, lässt die Mischung 24 Std. stehen, verdampft hierauf die Alkoholwassermischung auf dem Wasserbade und wägt nach 6-stündigem Trocknen bei 100—104°. Nach diesen Versuchen stehen unter 7 Weizenproben der bayerische- und der Saxonska-Weizen mit 28,8 bezw. 27,6 Proc. feuchtem Kleber und 9,1 bezw. 9,46 Proc. trockenem Kleber an der Spitze, während sich der englische Weizen mit 24,8 Proc. feuchtem und 8,36 Proc. trockenem Kleber als minderwerthig erweist. Als übereinstimmend mit diesen Resultaten erweist sich auch die empirische Beurtheilung eines Mehles aus der Beschaffenheit des hieraus bereiteten Brotes. Ebenso bestehen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körner und der Backfähigkeit des aus diesen gewonnenen Mehles, d. h. einem glasigem Korne entspricht im Allgemeinen eine gute Backfähigkeit. Zur Ermittelung der Glasigkeit eignen sich die von Ashton sowie von Vogel beschriebenen Diaphanoskope. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1902*. 5, 449.) *st*

Zur Theeuntersuchung.

Von A. Beythien.

Wie Nestler[5]) so hat auch Verf. einen Thee unter den Händen gehabt, bei welchem schon extrahirte Fragmente mit Stärkekleister zusammengeklebt waren. Die Bestimmung des Extractgehaltes lieferte jedoch keinen Anhaltspunkt, dass eine extrahirte Waare vorlag, dagegen gab das von Nestler mitgetheilte Verfahren der Coffeïn-Sublimation[6]) sofort Aufschluss, welche Theile schon ausgezogen waren. Verf. empfiehlt daher die Nestler'sche Probe als einfaches und zuverlässiges Mittel bei der Theeanalyse. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel *1902*. 5, 457.) *st*

Ueber die serbischen Käse und die saure Milch aus Krivy vír (Serbien). Von Jos. Zd. Raušar. (Časopis pro průmysl chemický *1902*. 12, 153.)

6. Agricultur-Chemie.

Eine neue aussichtsvolle Verwendung der Kalisalze in der Landwirthschaft.

Von Fritz Lucke.

Verf. hielt auf der diesjährigen Generalversammlung des landwirthschaftlichen Vereins des Kreises Wolmirstedt in Magdeburg einen Vortrag über Utilit, ein neues Dünger-Conservirungsmittel, welches für die Landwirthschaft bedeutungsvoll zu werden verspricht. Es ist bewiesen, dass weder die rohen Kalisalze, wie Kainit und Carnallit, noch das Superphosphat und der Superphosphatgyps, noch Torfstreu als Einstreumittel in die Viehställe oder in die Düngerstätten die Verluste an Harnstickstoff aufheben können, dass aber freie Schwefelsäure und freie Phosphorsäure, dem frisch producirten Stalldünger zugesetzt, eine absolut sichere Wirkung ausüben und den wirksamen Harnstickstoff in seiner ursprünglichen Menge conserviren. Im „Utilit" soll ein neues Fabrikat der Kali-Industrie erstehen, welches in Folge seines Gehaltes an freier Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie an schnell aufnehmbaren Kaliverbindungen die Aufgabe erfüllen wird: 1. den Harnstickstoff vollständig zu conserviren und 2. den Stalldünger so weit an schnell wirksamem Kali und an Phosphorsäure anzureichern, dass die Stallmistdüngung schon im ersten Jahre die erreichbaren Höchsternten zeitigen wird. Die Landwirthschaft könnte sich demnach vom Markte der käuflichen stickstoffhaltigen Düngemittel, namentlich des Chilisalpeters, unabhängig machen, wenn sie sich die Erhaltung des in der eigenen Wirthschaft gewonnenen Stallmist-Stickstoffs zur Aufgabe macht. Diese Aufgabe soll durch Utilit-Einstreu in die Ställe gelöst werden. Es sind Versuche unter Leitung des Patentinhabers in der Ammoniak-Sodafabrik in Stassfurt gemacht und zur Zufriedenheit ausgefallen. *c*

Ueber die Bildung von Asparagin im Metabolismus von Schösslingen. Von U. Suzuki. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 351.)

Ueber den Einfluss verschiedener Mengen von Kalk und Magnesia auf die Entwickelung von Pflanzen. Von K. Aso. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 361.)

Bis zu welchem Maasse soll ein Boden gekalkt werden? Von T. Furuta. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 371.)

Ueber den Kalkgehalt von phanerogamen Parasiten. Von K. Aso. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 387.)

Ueber die Menge von löslichem Eiweiss in verschiedenen Pflanzentheilen. Von H. Uno. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 391.)

Ueber die Giftwirkung des Chinons. Von T. Furuta. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 407.)

Sind Coffeïn und Antipyrin in hohem Grade giftig für Pflanzen? Von S. Sawa. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 411.)

Hat Harnstoff eine giftige Wirkung auf Phanerogamen? Von S. Sawa. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 413.)

Ueber die giftige Wirkung von Kaliumpersulfat auf Pflanzen. Von S. Sawa. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. 4, 415.)

Anbauversuche mit Rüben. Von Wolosewicz. (Bl. Rübenbau *1902*. 9, 146.)

Vortheile der Torfmelassen-Fütterung. Von Boedecker. (Bl. Rübenbau *1902*. 9, 156.)

Zuckerrohrkrankheiten in Westindien. Von Thistelton-Dyer. (Int. Sugar Journ. *1902*. 4, 200.)

Rohrzucht in Barbados. Von Bovell und Albuquerque. (Int. Sugar Journ. *1902*. 4, 30.)

Reinigung der Abwässer durch Rieselfelder etc. Von Abraham. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. 10, 817.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber Arsen im Glycerin.

Von J. Bougault.

Verf. macht auf das ziemlich häufige Vorkommen von Arsen im Glycerin aufmerksam. Er hatte Gelegenheit, Glycerine, die für pharmaceutischen Gebrauch bestimmt waren, zu untersuchen und in denselben 3—5 cg Arsenigsäureanhydrid in 1 l aufzufinden. Zum Nachweise des Arsens im Glycerin empfiehlt Verf. das vor einigen Jahren von Engel und Bernard empfindliche Reagens für Arsen, welches auf der Verwendung von unterphosphoriger Säure beruht. Man löst 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm Wasser und giebt 200 ccm reine Salzsäure (spec. Gew. 1,17) zu. Es entsteht ein Niederschlag von Natriumchlorid, welchen man über Watte abfiltrirt. In ein Reagensrohr bringt man nun 5 ccm des auf Arsen zu prüfenden Glycerins und 10 ccm vom Reagens. Man schüttelt und erhitzt auf dem siedenden Wasserbade. Bei $\frac{1}{10}$ mg Arsenigsäureanhydrid erhält man eine braune Färbung, der rasch ein bräunlicher flockiger Niederschlag folgt. Bei $\frac{1}{20}$ mg bemerkt man noch eine deutliche Braunfärbung, selbst $\frac{1}{100}$ mg giebt noch eine Färbung und nach einigen Tagen einen sichtbaren Niederschlag auf dem Boden des Reagensrohres. (Journ. Pharm. Chim. *1902*. 6. Sér. 15, 527.) *γ*

Siebenbürgische Resina Pini von Picea vulgaris.

Von A. Tschirch und M. Koch.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich im Wesentlichen folgendermaassen zusammenfassen. Das Harz besteht aus: 1. Freien Harzsäuren, von denen die Piceapimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ krystallinisch ist, während die Picipimarinsäure $C_{12}H_{20}O_2$ und die beiden isomeren α- und β-Picipimarolsäuren $C_{18}H_{28}O_2$ amorph sind. Die beiden letzteren lassen sich durch ihre Bleisalze trennen. 2. Einem Resen $C_{19}H_{30}O$, welches im getrockneten Zustande ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt. 3. Aetherischem Oele; dasselbe bildet im frischen Zustande eine schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,870 spec. Gewicht, es verharzt allmälich an der Luft. 4. Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff, Wasser. — Die Harzsäuren betragen etwa 52, ätherisches Oel 30, Resen 15, Bitterstoff etc. 3 Proc. (Arch. Pharm. *1902*. 240, 272.) *s*

Bildung des Camphors im Camphorbaum.

Von A. Tschirch und H. Shirasawa.

Der Camphor ist das Umwandlungsproduct eines gelben ätherischen Oeles, welches in den, in allen Theilen des Baumes befindlichen Oelzellen gebildet wird. Später, oft erst jahrelang nach seiner Entstehung, wird das Oel farblos und hat dann die Fähigkeit erhalten, zu krystallisiren. Die dann entstehenden Krystallmassen sind der Laurineencamphor. (Arch. Pharm. *1902*. 240, 257.) *s*

Ueber das flüchtige Oel im Holze von Cryptomeria Japonica.

Von C. Kimoto.

Eine der häufigsten und am höchsten geschätzten Coniferen in Japan ist der Baum Cryptomeria Japonica. Das Holz ist dauerhaft und nimmt gute Politur an; weiter hat es einen angenehmen, etwas an Pfefferminze erinnernden Geruch, und deswegen wird es allgemein als Material für Sake-Kuchen verwendet. Um die Natur des Geruchsstoffes zu studiren, destillirte Verf. etwa 2 kg jenes Holzes in Form von kleinen

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. 26, 131.
[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1901*. 25, 151.

Splittern mit Wasser und schied das an die Oberfläche des Destillates steigende Oel auf gewöhnliche Weise ab. Verf. erhielt so fast 13 ccm einer öligen Substanz, welche den charakteristischen Geruch des Holzes besass. Aus dem Oele liess sich eine Substanz von der Formel $C_{30}H_{48}O$ isoliren. Verf. nennt diese Substanz „Sugiol" nach dem japanischen Namen Sugi für den Baum Cryptomeria Japonica. Sugiol ist ein Oel von neutraler Reaction, fast vollkommen unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Sein Siedepunkt ist 264°, das spec. Gew. 0,935. Das Oel giebt keine krystallinische Acetyl- und Hydrazonverbindung, reducirt aber alkalische Silberlösung sehr langsam im Dunkeln. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902.* **4**, 403.) *γ*

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Hippocrateaceen. Diese nur in den Tropen vorkommende Familie umfasst die beiden Gattungen Hippocratea mit 54 Arten, welche aber keine Verwendung finden, und Salacia mit 14 Arten. Auch letztere finden therapeutisch nur selten Verwendung; nur die süss schmeckenden Früchte werden genossen. (D.pharm.Ges.Ber.*1902.* **12**,194.) *s*

Ueber Elemi. Von A. Tschirch und J. Cremer. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 293.)

Ueber einige Strophanthus-Drogen. Von E. Gilg. (D. pharm. Ges. Ber. *1902.* **12**, 182.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Zur Pathologie der chronischen Blei-Intoxication.

Von A. Seeligmüller.

Verf. macht zunächst Mittheilungen über das Zustandekommen und die Erscheinungsformen der Blei-Intoxication. In dem letzten Jahrzehnt hat die Zahl der bleivergifteten Nervenkranken in der ambulatorischen Nervenklinik des Verf. bedeutend abgenommen. Derselbe führt dies darauf zurück, dass die Hygiene in Sachen der gewerblichen Intoxicationen ihre Stimme lauter und bestimmter erhoben hat, so dass die sorgfältiger gehandhabten antitoxischen Vorsichtsmaassregeln nunmehr auch gewissenhafter befolgt werden. Das Blei kann sich als Gift allmälich in den Körper einführen auch bei Leuten, die durch ihren Beruf mit Bleipräparaten gar nichts zu thun haben. Selbst recht kleine Mengen von Blei, sofern sie regelmässig häufig dem Körper zugeführt werden (z. B. aus bleihaltigem Geschirr), entfalten schliesslich eine cumulative Wirkung und können zu schweren Vergiftungserscheinungen führen. Wie schnell aber selbst das metallische Blei in den Organismus aufgenommen wird, lehrte der Fall eines bis dahin kerngesunden Arbeiters, der niemals zuvor mit Blei zu thun gehabt hatte. Nachdem er einen Tag lang grosse gegossene Bleiplatten abgeladen und in das Magazin abgetragen hatte, ohne sich die Hände vor dem Essen zu waschen, erkrankte er 24 Std. später an dem Symptomen einer ausgesprochenen Bleikolik, die allerdings ziemlich schnell zurückging. Verf. berichtet weiter ausführlich über einen Fall von saturniner Encephalopathie bei einem Feilenhauer. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der D. med. Wochenschr. *1902*, No. 18.) *c*

Ueber die Vertheilung des Ammoniaks im Blute etc.

Von W. Horodynski, S. Salaskin und J. Zaleski.

Die Verf. befolgten bei ihren Bestimmungen auf das Strengste und Genauste sämmtliche Vorschriften, welche Nencki und Zaleski in ihrer letzten Arbeit gegeben haben. Die Hauptergebnisse, welche aus ihren Untersuchungen hervorgehen, lassen sich in Folgendem zusammenfassen. 1. Der Ammoniak-Gehalt des arteriellen Blutes ist ein sehr constanter, von den Versuchsbedingungen ganz unabhängiger; so betrug er bei Hunden nach der Fütterung im Mittel 0,41 mg, bei hungernden Hunden 0,42 mg, nach der Eingabe von Ammoniaksalzen 0,42 mg. Im Pfortaderblute war der Ammoniakgehalt stets 3—5 mal grösser als im Arterienblute. Es ist also die Behauptung von Nencki, Pawlow und Zaleski, dass das Pfortaderblut mehr Ammoniak enthält als das Arterienblut eine zu Recht bestehende, die von ihnen früher, bei Anwendung von Kalkwasser, gefundenen absoluten Werthe übersteigen die Norm, jedoch ihr relatives Verhältniss ist ein durchaus zutreffendes. Da die relative Bedeutung ihrer Zahlenwerthe unumstösslich ist, und da sie ihre Blutbestimmungen an Hunden mit Eck'scher Fistel unter den nämlichen Bedingungen ausgeführt haben, so muss man annehmen, dass auch die von ihnen gefundene Vermehrung des Ammoniaks im Arterienblute während der Periode der acuten Intoxication bei Hunden mit Eck'scher Fistel dem wirklichen Thatbestande entspricht. Auch die Behauptung von Salaskin und Zaleski, dass die Ursache der Autointoxication bei Hunden, an denen ausser der Venenfistel noch die Leberexstirpation ausgeführt worden ist, nicht in dem Ammoniak, wie bei der einfachen Venenfistel, sondern in einer Anhäufung von sauren Producten, welche ihrerseits eine Vermehrung des Ammoniaks bedingen, zu suchen ist, bleibt zu Recht bestehen. Der Umstand, dass bei Anwendung von Kalkwasser anstatt Magnesia im Blute grössere Ammoniakwerthe gefunden werden, spricht für das Vorhandensein von Körpern, welche leicht Ammoniak abgeben. Solcher Körper enthält unter normalen Verhältnissen das Pfortaderblut mehr als das Arterienblut. Der Ammoniakgehalt in den Organen, namentlich im Gehirn ist ein ziemlich constanter; eine Ausnahme bilden die Drüsen, deren Thätigkeit von dem Stande der Verdauung abhängt, und in denen in Folge dessen der Ammoniakgehalt ein wechselnder ist. Im Hunger steigt der Ammoniakgehalt der Gewebe und Organe, das Gehirn ausgenommen, an, wobei der Grad der Ammoniakbereicherung von der Dauer des Hungerzustandes direct abhängt; der Zerfall des Organeiweiss, welches im Hunger verbraucht wird, geht also mit der Ammoniakabspaltung Hand in Hand. Zum Schlusse besprechen die Verf. die eben erschienene Arbeit von Biedl und Winterberg eingehend, deren Ergebnisse mit denjenigen der Petersburger Schule vielfach in Widerspruch stehen. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 246.) *ω*

Beiträge zum Nachweise von Blut und Eiweiss auf biologischem Wege.

Von Georg Strube.

Die Meinung, dass mit jeder Blutart ein nur für das homologe Blut specifisches Activserum erzielt werden kann, hat sich dem Verf. ebenso wie anderen als irrig erwiesen. Je hochwerthiger ein Serum für die Blutart ist, auf welche es eingestellt wurde, um so stärker wirkt es auch fällend auf das Blut anderer Thierarten. Für die forensische Verwerthung ist als wichtigste Forderung aufzustellen, dass die Werthigkeit des präcipitirenden Serums sowohl gegenüber der homologen, als auch gegenüber heterologen Blutarten bekannt sein muss. In letzterer Beziehung genügt es, den Werth gegenüber dem Blute einiger der üblichen Schlachtthiere festzustellen, da diese unter einander nur verhältnissmässig geringe Abweichungen zeigen. — Für die Vorbehandlung der das Serum liefernden Thiere mit Menschenblut wird die intravenöse Methode empfohlen, die schneller als die intraperitoneale zu Resultaten führt. Die grösste Werthigkeit besitzt das Serum ungefähr 8 Tage nach der letzten Injection; sie bleibt dann 4 Wochen lang annähernd constant, erfährt dann aber eine schnelle Abnahme. Die Blutlösungen sind durch Filtration mit Berkefeld-Filtern zu sterilisiren, als Verdünnungsmittel ist 0,08-proc. Kochsalzlösung zu verwenden, da mit der physiologischen keine völlig blanke Lösung erhalten wird. Die Reaction muss einige Stunden lang beobachtet werden. (D. med. Wochenschr. *1902.* **28**, 425.) *sp*

Experimenteller Beitrag zur Lehre von der Zuckerbildung im diabetischen Organismus.

Von E. Nebelthau.

In Verfolg früherer Versuche, aus denen die Bedeutung der Aminogruppe für die Zuckerausscheidung hervorzugehen schien, wurde Hunden, die durch Pankreasexstirpation diabetisch gemacht waren, Asparagin, Acetamid und Natriumcitrat theils neben einer bestimmten Eiweissnahrung, theils im Hungerzustande verabreicht. Die Amide bewirkten, wie erwartet, starke Vermehrung der Zuckerausscheidung, während dieselbe durch Natriumcitrat nicht beeinflusst oder vermindert wurde. Es lässt sich noch nicht entscheiden, ob die Stickstoffverbindungen direct durch Begünstigung der Zuckerbildung wirken oder durch eine Steigerung der bereits vorhandenen Stoffwechselanomalie. (Münchener medicin. Wochenschr. *1902.* **49**, 917.) *sp*

Ueber die fractionirte Oxydation mit Hülfe von Indicatoren und über zwei neue quantitative Bestimmungsmethoden im Harn.

Von L. Niemilowicz.

Die Ergebnisse der eingehenden Untersuchungen des Verf. lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen: 1. Durch fractionirte Oxydation mit Hülfe von Indicatoren lassen sich Körper, welche genügend grosse Unterschiede in der Reactionsgeschwindigkeit haben, praktisch quantitativ von einander trennen. 2. Dabei bekommt man eine Oxydationszahl, die ein genaues Maass für die Reductionsfähigkeit des Harns unter gewissen Umständen bildet. 3. Unter den beschriebenen Verhältnissen bestimmt man die Reductionsfähigkeit der Harnsäurestufe und die, in Bezug auf die Reductionsfähigkeit, die Harnsäure zersetzenden Mengen anderer Körper, was für die Beurtheilung physiologischer und pathologischer Stoffwechselprocesse wichtig ist. 4. Auf dem Principe der fractionirten Oxydation beruhend, wurden zwei Methoden der directen Bestimmung der durch ammoniakalische Silberlösung fällbaren Xanthinkörper im Harn, und zwar die Oxydationsfiltrat- und die Oxydationsniederschlag-Methode ausgearbeitet. Die erstere ist in sehr kurzer Zeit ausführbar und bietet bei genügend concentrirten Harnen dieselbe Genauigkeit wie die besten bisherigen Methoden. 5. Dadurch eignet sich diese Methode für klinische Zwecke zur Xanthinkörperbestimmung. 6. Dadurch wird dieses Verfahren zur erwünschten Ergänzung der Methode von Denigès für die Bestimmung der Purinderivate, indem beide zusammen voraussichtlich die schnellste und genauste Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harne bilden und zwar auch dann, wenn der Harn sehr verdünnt ist. 7. Die Oxydationsmethode ist genauer als die bisherigen Methoden der Xanthinkörperbestimmung (besonders in sehr verdünnten Harnen) und führt schneller zum Ziele. 8. Die Differenzirung der Purinkörper nach der Methode der fractionirten Oxydation beruht auf einem neueren Principe als die bisherigen directen Xanthinbasenbestimmungs-

methoden. Während die Methode von Salkowski die relative Basicität der Xanthinbasen im Vergleiche mit der Harnsäure zum Principe hat, beruhen die Oxydationsfiltrat- und die Oxydationsniederschlag-Methode auf der schweren Oxydirbarkeit der Xanthinkörper in saurer Lösung. Die Basicität der Xanthinkörper ist aber nur relativ und schwankend. Das Alkaliverbindungsvermögen ist bei den meisten Xanthinbasen grösser als ihr Säurebindungsvermögen, und deshalb haben sie von diesem Standpunkte aus eigentlich keine Berechtigung, Basen genannt zu werden. Ihre Basicität ist ausserdem überwiegend eine Function der Seitenketten an dem Purinkerne und deshalb wechselnd, während ihre Oxydirbarkeit überwiegend eine Function der Atombindungen im Purinkerne ist und deshalb constant. Verf. hält die Differenzirung der Purinderivate nach ihrer Oxydirbarkeit für ein allgemeineres Princip als ihr Säurebindungsvermögen und bezeichnete auch die schwer oxydablen Purinderivate als Xanthinkörper, um so eher als Emil Fischer in seiner zusammenfassenden Betrachtung der Purinkörper diesen Ausdruck gebrauchte. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **35**, 264.) *ω*

Milchsäurefermente und Käsereifung.

Von Ed. v. Freudenreich.

Den mannigfachen Thatsachen, welche für die wesentliche Bedeutung der Milchsäurefermente bei der Reifung des Emmenthaler Käses sprechen, fehlte die definitive Bestätigung durch Vergleich des Verhaltens mit Käsemasse, welche hinreichend bakterienarm ist, um keine Reifungsvorgänge stattfinden zu lassen. Diesen Beweis hat Verf. jetzt erbringen können. Durch besondere Vorsichtsmaassregeln gelang es zwar nicht, die für diese Versuche erforderlichen grossen Milchmengen, jedes Mal 28 l für je 2 Käse, auch nur annähernd steril zu ermelken. Aber es fehlten, wie die bakteriologische Untersuchung und das Ausbleiben der Reifung in den nicht geimpften Controlkäsen zeigten, die Reifungserreger. Die als solche betrachteten Milchsäurefermente finden sich in der Regel auch nicht in Wasser, Erde und Luft, wohl aber in der Stallluft, dem Strichcanale und auf der Haut der Kühe. Die aus der Milch erhaltenen Käsemassen blieben nun theils ungeimpft, theils wurden sie mit Milchsäurefermenten in Form von Bouillonculturen für sich oder mit Zusatz von Kunstlab oder in Form von Naturlab, theils schliesslich mit Bacillus nobilis Adametz in frischen Culturen oder in der Sporenform, dem „Tyrogen", versetzt. Nach 5–6 Monaten wurden die Producte einer Sachverständigen-Commission vorgelegt und auch chemisch untersucht. Es zeigte sich, dass ohne Milchsäurefermente keine Reifung zu Stande gekommen war. Bacillus nobilis entwickelt sich, in Sporenform zugesetzt, überhaupt nicht, frisch zugesetzt bei Gegenwart der Milchsäurefermente auch nicht. Wo diese fehlen, und in Folge dessen die frisch zugesetzten Culturen zur Entwickelung gelangen, ist ihr Einfluss ein unheilvoller, indem an den überhaupt gereiften Stellen stinkende Fäulniss eintritt. Die entgegenstehenden Resultate von Adametz ist Verf. geneigt, auf eine Verwechselung zwischen den Versuchskäsen desselben zurückzuführen. Sehr wahrscheinlich ist an der Reifung auch ein verflüssigender, zu den Milchsäurebakterien gehöriger Mikrococcus betheiligt. Wenn dieser sich ungehindert entwickeln kann, macht er die Käse bitter. In der Praxis verschwindet er aber ziemlich schnell unter der Concurrenz der übrigen Milchsäurefermente. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **8**, 674, 705, 735.) *sp*

Toxin und Isomerie.

Von Viquerat.

Verf. stellte, veranlasst dadurch, dass Heilsera nicht unbedingt specifisch wirken, Versuche mit Diphtherieheilserum und normalem Pferdeserum an. Durch Coaguliren des ersteren bei 70° wurde die Wirksamkeit nur theilweise zerstört, und die wirksame Substanz findet sich im wässerigen Coagulumauszug. Beim Eindampfen desselben wurde Milchsäure gewonnen, während diese im normalen Serum fehlte. In der Diphtheriecultur wird Milchsäure gebildet, diese wird durch das weiterhin aus Pepton entstehende Ammoniak neutralisirt, und das milchsaure Ammonium löst die Bakterien auf. Dabei wird aus der inactiven Gährungsmilchsäure die rechtsdrehende Paramilchsäure gebildet. Diese wird vom Verf. als das Toxin betrachtet und zeigt in der That, entgegen der inactiven, im Thierversuche eigenartige Giftwirkungen. Die Bildung dieser Säure aus inactiver wird dem durch Auflösung der Bakterienkörper frei gewordenen Enzym zugeschrieben. Im Diphtherieheilserum findet sich die Linksmilchsäure, und die antitoxische Wirkung wird der Verbindung dieser mit der Rechtsmilchsäure zu unschädlicher inactiver Milchsäure zugeschrieben. Die Bildung von activer Milchsäure geht im Organismus durch das im Toxin enthaltene Enzym weiter. Nach dem Verf. spielen die optisch activen Milchsäuren die Hauptrolle bei fast allen infectiösen Krankheiten, und er erwähnt Heilungserfolge bei Milzbrand, Tetanus, Typhus, Staphylo- und Streptomykosen, Coli-Infectionen. Bildet ein pathogener Mikrobe Linksmilchsäure, so muss die Rechtssäure verabfolgt werden und umgekehrt. Die Darreichung erfolgt in Form von Salzen, da die freien Säuren sich zu inactiven umlagern; bei Darreichung per os ist deshalb Zugabe von Alkali rathsam. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. **31**, 581.)

Da Versuchsprotokolle fehlen, ist nicht zu übersehen, ob diese Behauptungen in ihrer weittragenden Bedeutung gerechtfertigt sind. *sp*

Beitrag zum Studium der Eigenschaften und der Natur der Mischungen von Toxinen mit ihren Antitoxinen.

Von J. Danysz.

Es wird der Gegensatz zwischen dem Verhalten von Gift gegen Organtheile und dem gegen die eigentlichen Antitoxine hervorgehoben; z. B. verschwindet Tetanusgift bei der Bindung durch Nervensubstanz vollständig, so dass es in diesem Zustande für Thiere völlig inactiv ist. Dagegen wird Ricin durch Blutkörperchen zwar auch gebunden, behält aber dabei seine Wirkung gegen den Thierorganismus bei. Es erscheint dem Verf. daher aussichtslos, auf dem bisherigen Wege das Problem der Immunisirung aufklären zu wollen, und er hält es für wichtig, zunächst die Natur der Toxin-Antitoxingemische zu erforschen. Für die vorliegenden Versuche dienten Ricin und Antiricin. Aus der Bildung von Niederschlägen bei wechselnder Zusammensetzung der Gemische, aus den veränderlichen Eigenschaften gleich zusammengesetzter, endlich aus dem Umstande, dass die Gemische beliebiger Zusammensetzung gleichzeitig toxische und antitoxische Eigenschaften besitzen, wird geschlossen, dass Toxin und Antitoxin nicht eine einheitliche Verbindung bilden, sondern eine ganze Reihe solcher. Die Antitoxine fixiren sich in vitro auf die Toxine, indem sie deren Affinitäten mehr oder weniger sättigen, aber ohne sie zu zerstören. (Ann. de l'Institut Pasteur *1902*. **16**, 331.) *sp*

Zur Isolirung der Malzenzyme und über das proteolytische Enzym des Malzes.

Von C. J. Lintner.

Da Verf. die Beobachtung gemacht hatte, dass durch die Fällung der Diastase mittels Alkohols die erhaltenen Präparate in ihrer Wirksamkeit geschwächt wurden, versuchte derselbe, ob nicht durch Aussalzen der Malzauszüge mit indifferenten Salzen wirksamere Präparate zu erhalten wären. Es wurde hierzu 1 Th. zerkleinertes Grün- oder Luftmalz mit 2—2½ Th. Wasser mindestens 6 Std. bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Die abgepresste trübe Flüssigkeit wird filtrirt und durch wiederholtes Ausfrieren auf die Concentration von ca. 14° Ball. gebracht. Diese Flüssigkeit wird mit Ammoniumsulfat und zwar fractionirt gefällt. Die Fällung wird auf einem Filter gesammelt, nach vollendeter Filtration wird der breiige Niederschlag mit wenig Wasser in einen Dialysator gebracht, um die Hauptmenge des Ammoniumsulfates zu entfernen. Der Rückstand von der Dialyse wird filtrirt und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Auf diese Weise wurden Präparate erhalten, welche sehr hohes Fermentativvermögen besassen (bis 143) und auch eine verflüssigende Wirkung auf Gelatine ausübten, was die durch Alkoholfällung erhaltenen Präparate nicht thun. Es wurden nun mit den auf obige Weise hergestellten Präparaten und anderen Diastasen eine Reihe von Verflüssigungsversuchen von Gelatine mit und ohne Zusatz von kohlensaurem Natrium angestellt. Die von Windisch und Schellhorn gemachte Beobachtung, dass Zusatz von Soda einen fördernden Einfluss auf das Verflüssigungsvermögen ausübe, konnte nicht bestätigt werden, man könnte eher das Gegentheil annehmen. Weitere Versuche wurden mit verschiedenen Enzymmengen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, welche gleichfalls das Vorkommen eines proteolytischen Enzyms bestätigen, jedoch nicht zu dem Schlusse berechtigen, dass dasselbe beim Maischprocess eine hervorragende Rolle spielt. Ganz ungerechtfertigt scheint die Annahme, dass dasselbe tryptischer Natur ist und an der tiefgreifenden Spaltung der Eiweisskörper während der Keimung betheiligt ist. (Ztschr. ges. Brauw. *1902*. **25**, 365.) *ρ*

Mittheilung über die Enzyme der japanesischen Sake-Hefe.

Von T. Takahashi.

Verf. bereitete sich aus der sog. Moto-Maische durch die Lindner'sche Tröpfchen-Cultur eine beträchtliche Menge von Sake-Hefe in reiner Cultur. Daraus stellte sich Verf. ein Extract nach Albert's Methode dar. Aus den Untersuchungen des Verf. ergiebt sich, dass die Sake-Hefe folgende Enzyme enthält: Sucrase, Zymase, Trypsin, Katalase und eine Spur Peroxydase. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Univ. *1902*. **4**, 395.) *γ*

Ueber das Fibroin und den Leim der Seide.

Von Emil Fischer und Aladar Skita.

Die Verf. haben im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen ein besonders sorgfältig gereinigtes Fibroin der Hydrolyse unterworfen und auf Diaminosäuren geprüft. Ihre Menge war allerdings sehr gering, aber es konnte doch Arginin mit voller Sicherheit nachgewiesen werden. Bei dieser Gelegenheit wurde eine Lücke der früheren Arbeit ausgefüllt, indem es gelang, die schon damals vermuthete Anwesenheit von Serin in den Spaltungsproducten des Fibroins zu beweisen. Die Verf. heben dies besonders hervor, da das Serin, welches zur Zeit noch die einzige natürliche Oxyaminosäure der aliphatischen Reihe ist, bisher nur im Seidenleime gefunden wurde; sie machen besonders daraut aufmerksam, dass diese Oxaminosäuren eine bis jetzt gar nicht gewürdigte grosse Bedeutung für das Studium der Proteïne haben. Wesentlich verschieden vom Fibroin ist in den äusseren Eigenschaften der Seidenleim, welchen die Verf. ebenfalls nach den neusten Methoden auf die Zusammensetzung prüften. Derselbe liefert bei der Dialyse eine reichliche Menge von Diaminosäuren, unter denen die Verf. das Arginin sicher nachgewiesen

haben. Aber der Unterschied in der Zusammensetzung von Seidenleim und Fibroin scheint doch wesentlich nur ein quantitativer zu sein; denn die Monoaminosäuren, welche dort gefunden wurden, scheinen auch hier vorhanden zu sein. Neben dem von Cramer nachgewiesenen Tyrosin und Serin haben die Verf. Alanin und Spuren von Glykokoll gefunden. Für den Nachweis von Leucin und Phenylalanin fehlte das Material. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **35**, 221.) *ω*

Eine der Missethaten sterilisirter Milch.

Von Camescasse.

Sterilisirte Milch bewährt sich vorzüglich bei gemischter Nahrung, in den Fällen, wo die Muttermilch zur völligen Ernährung nicht ausreicht. Bei ausschliesslicher Ernährung mit steriler Milch werden zwar die Diarrhöen, welche sonst bei künstlicher Ernährung häufig auftreten, vermieden, aber die Nahrung wird häufig nur mangelhaft, in extremen Fällen gar nicht ausgenutzt, so dass die Kinder bei anscheinend normaler Verdauung verhungern. Verf. erklärt diese Erscheinungen durch die Zerstörung der für die Assimilation erforderlichen Fermente bei der Sterilisation; bei gemischter Ernährung werden diese Fermente durch die Muttermilch geliefert. (Bull. gén. de Thérap. *1902*. **143**, 661.) *sp*

Ueber die Bildung des Pyocyanolysins unter verschiedenen Bedingungen. Von O. Loew und Y. Kozai. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. *1902*. **4**, 323.)

Ueber die coagulirende Wirkung des Chloroforms. Von O. Loew und K. Aso. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. *1902*. **4**, 323.)

Untersuchungen über die Verdauungsenzyme einiger Lepidopteren. Von S. Sawamura. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. *1902*. **4**, 337.)

Beobachtungen über die Maulbeerbaum-Schrumpfkrankheit, eine weit verbreitete Krankheit in Japan. Von U. Suzuki. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. *1902*. **4**, 359.)

Ueber Adrenalin. Seine Wirkung auf die Capillaren und deren active Contractilität; seine rhino-laryngologische Verwendung. Von M. Bukofzer. (Allgem. medicin. Central-Ztg. *1902*. **71**, 515.)

Vortheile der Eselinnen- und Ziegenmilch vor der sterilisirten Milch. Von Créqui. (Bull. gén. de Thérap. *1902*. **143**, 777.)

Untersuchungen über die Ausnutzungsart des ternären Kohlenstoffs durch die Pflanzen und Mikroben. Von P. Mazé. (Ann. de l'Institut Pasteur *1902*. **16**, 346.)

Ueber die neue Methode zur Unterscheidung des Blutes mittels Serums. Von Stephan Minovici. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 429.)

Ueber neuere Arzneimittel. Von H. Kionka. (Therapie Gegw. *1902*. **4**, 267.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Das Schumburg'sche Verfahren der Trinkwasserreinigung mittels Broms.

Von Engels.

Bei Nachprüfung dieses Verfahrens verwendete Verf., ebenso wie Schüder, die ganze Wassermenge zur Prüfung auf überlebende Cholerabacillen, so weit diese zur Infection benutzt waren, begnügte sich aber nicht wie jener mit dem Auftreten der Indolroth-Reaction, da diese ja auch nach dem Absterben der Keime noch hervorgerufen werden kann, sondern führte stets den Nachweis überlebender Keime durch die Cultur. Auch mit dieser Vorsicht konnte das absprechende Urtheil Schüder's durchaus bestätigt werden. Obwohl die Brommenge und die Einwirkungszeit vielfach über die vorgeschriebenen Grenzen beträchtlich hinausgingen, wurde zwar stets eine erhebliche Verminderung der Keimzahl, niemals aber vollständige Sterilisation erzielt. Weder Cholera-, noch Typhuskeime wurden durch das Verfahren völlig beseitigt, auch nicht bei Verwendung filtrirter Culturen. Dass durch diesen letzten Modus den natürlichen Verhältnissen entsprechende Bedingungen geschaffen werden, wie Schumburg und Pfuhl behaupten, bezweifelt Verf. übrigens mit Recht. Besonders zu beachten ist noch, dass in einem Versuche, wo lebende Typhuskeime nicht mehr nachzuweisen waren, durch unvorsichtigerweise erfolgten Genuss von wenigen Tropfen des Wassers eine tödtliche Typhuserkrankung hervorgerufen wurde. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. **31**, 651.) *sp*

Ueber eine schnelle Methode zur Prüfung der Lichtstärke auf den Arbeitsplätzen in Schulen, Bureaux und Werkstätten.

Von E. Pfeiffer.

Ein von Zink in Gotha construirter Lichtmesser besteht aus einem Metallgehäuse mit einer Scheibe, auf deren Rande Reihen von Löchern, mit verschieden starken transparenten Schichten überzogen, sich befinden, die nach einander durch Drehen eines Knopfes in einem nach der Scheibe zu stehenden spaltförmigen Ausschnitt sichtbar werden. Ausserdem ist mit dem Apparat ein fernrohrartiger Tubus verbunden. Das Photometer wird gegen ein auf dem zu untersuchenden Platze befindliches Blatt weissen Papieres in 25—30 cm Entfernung gerichtet, indem die Scheibe zunächst auf Punkt 1 gestellt ist. Durch den Tubus sieht man dann vier Lichtpunkte. Nun wird die Scheibe gedreht, bis die drei kleinen Löcher eben unsichtbar werden und nur noch die grösste Oeffnung Licht durchlässt. Ein Zeiger giebt die entsprechende Lichtstärke in Meterkerzen an. Die Differenzen einzelner Bestimmungen betragen 5—8 Meterkerzen. Diese Differenz wird als für den praktischen Gebrauch unerheblich betrachtet. (Münchener medicin. Wochenschr. *1902*. **49**, 926.) *sp*

Ueber eine einfache Methode, Bakterien ohne Trocknen an Deck- oder Objectgläser zu fixiren.

Von Georg von Wendt.

Das Glas wird mit einer dünnen Schicht von Mejer's Eiweissglycerin bestrichen, dazu vorsichtig ein Tröpfchen wässeriger Bakterienemulsion gebracht, unter Verhinderung von Wasserverdunstung durch Bedeckung mit einem gut anschliessenden Uhrglas etwa $^1/_2$ Std. bei Zimmertemperatur, dann 8—10 Min. bei 75° gehalten. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. **31**, 671.) *sp*

Ueber die Differentialmethode der Färbung der Bacillen des Sputums und der Tuberkulose.

Von J. J. Poper.

An der Hand einiger klinischer Fälle bespricht Verf. die Färbungsmethoden des Tuberkulosebacillus und anderer im Auswurfe vorkommender Mikroorganismen, mit denen erstere verwechselt werden könnten. (Wojenno medizinski journal *1902*. **80**, 1230.) *a*

Ueber die Bedingungen der Verstärkung der Virulenz und die Bildung von Toxinen bei pathogenen Mikroorganismen ausserhalb des Organismus auf künstlichen Nährmedien.

Von A. M. Maksytow.

Verf. resümirt seine Arbeit dahin, dass die Classification der Mikroben geändert werden müsste, und zwar soll dieselbe nicht auf Grund ihrer morphologischen Unterschiede geschehen, sondern die Ergebnisse der chemischen Analyse ihrer Stoffwechselproducte auf gleichen Nährmedien, also die physiologischen Unterschiede, sollten die Basis bilden. Verf. theilt die pathogenen Mikroben in drei Gruppen ein, in Säuren gebende, Alkali gebende und solche, die Körper von neutraler Reaction geben. Alle Arten pathogener Mikroben, welche in neutraler Bouillon Säuren bilden, geben in dem vom Verf. vorgeschlagenen Substrate specifische Toxine, und die Virulenz wird bedeutend erhöht, bei einigen sogar in höherem Maasse als beim Passiren des Thierkörpers. Nach der Neutralisation der Bouillon wird auf 1 l der Zusatz von 5,5 g Kochsalz, 1,5 g Natriumphosphat und je 5 g Natriummono- und -bicarbonat gemacht. Die die Virulenz der Bakterien abschwächende Wirkung des Luftsauerstoffes erscheint zweifelhaft und trifft für die Gruppe der Säuren gebenden Bakterien nicht zu. Die abschwächende Wirkung beruht hier auf der Anwesenheit der Säure und bei den anderen Gruppen auf den Producten des Wachsthums der Mikroben auf nicht zweckmässigen Medien. An einem Beispiele zeigt Verf., dass die Stoffwechselproducte auf künstlichen Nährsubstraten geändert werden können, woraus die Schlussfolgerung gezogen wird, dass das Gleiche auch bei anderen pathogenen Mikroben möglich sein dürfte. Es wäre daher möglich, Bedingungen zu finden, wobei specifische Toxine gebildet werden, was weiter auch zu der Bildung von Antitoxinen führen würde. (Westn. obschtsch. gigieni *1902*, 351.) *a*

Krystallinische Ausscheidungen in Nährböden.

Von F. Eschbaum.

Die in Nährböden — Agarabkochung mit den üblichen Zusätzen von Natriumcarbonat und Kochsalz — entstandenen Krystalle erwiesen sich als Tripelphosphat. Verf. nimmt an, dass durch den Lebensprocess der Bakterien die Eiweisskörper des Agar-Agar zerstört und Phosphorsäure und Ammoniak frei geworden sind, die dann mit der im Agar vorhandenen Magnesia das Ammoniummagnesiumphosphat gebildet haben. (D. pharm. Ges. Ber. *1902*. **12**, 177.) *s*

Zur Züchtung der Anaëroben. II. Mittheilung.

Von Hans Hammerl.

Es wird eine neue Ausführungsform für das früher angegebene Verfahren beschrieben. Der Hauptwerth wird auf eine reichliche Durchtränkung einer Celluloseplatte mit frisch bereiteter sehr conc. Pyrogallatlösung gelegt. In 20 g Pyrogallol lässt man 15 ccm einer Lösung von 50 g Kaliumhydrat in 100 ccm fliessen und giesst die ganze Lösung auf einen Cellulose-Bierfilz. Ein solcher reicht für eine Hofmann'sche Glasdose von ca. 1 l Inhalt aus, zu deren Abdichtung ein Gemisch von 20 Th. Wachs und 100 Th. Talg benutzt wird. Zusatz von Reductionsmitteln zum Nährboden ist bei dieser Ausführungsart nicht erforderlich, dient aber zur Beschleunigung der Entwickelung. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. **31**, 589.) *sp*

Ueber einen aus dem „Murex bradatus" isolirten pathogenen Mikroorganismus.

Von G. Galeotti und E. Zardo.

Schwere Vergiftungsfälle, aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Genuss von Meerschnecken hervorgerufen und in der Art der Fleisch-, Muschel- etc. Vergiftungen verlaufend, veranlassten die Verf. zur Untersuchung der Thiere, welche der oben genannten Art angehörten. Es fand sich in der Leber, sowie in anderen Organen ein Bacillus, welcher der Gruppe der hämorrhagischen Septicämie anzugehören scheint, aber mit keiner bekannten Art völlig identificirt werden kann. Sowohl Organ-

auszüge als auch Reinculturen führten den Tod der Versuchsthiere herbei; den gleichen Effect zeitigten die sterilisirten bezw. durch Filtration von Bacillen befreiten Materialien. Es wird also ein lösliches Toxin gebildet. Spätere Untersuchungen von Meerschnecken führten zur Isolirung desselben Mikroben, der aber zunächst nicht pathogen war, diese Eigenschaft aber durch wiederholte Thierpassagen wieder erlangte. Er ist danach als gewöhnlicher Bewohner der Thiere zu betrachten, der unter geeigneten Umständen pathogene Eigenschaften annimmt. Zum Vergleiche mit den hier beobachteten Erscheinungen wird eine eingehende Bibliographie über die bisher bekannt gewordenen Vergiftungen ähnlicher Art gegeben. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. **31**, 593.) *sp*

Eine ungewöhnliche Bakteriengruppirung.

Von Mary Hefferan.

Bacillus rosaceus metalloides, und zwar eine von Kral erhaltene Cultur, welche wesentlich der Beschreibung Tataroff's entsprach, zeigte in verschiedenen Nährmedien eine stern- oder rosettenförmige Anordnung der einzelnen Keime, die nach Verf. wegen des Auftretens auch auf starrem Agar und wegen des deutlichen Zusammenhanges mit den Theilungserscheinungen nicht als Agglutinationsphänomen, sondern als mit dem Lebensprocess des Organismus verknüpfte Erscheinung zu deuten ist. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. (II) **8**, 689.) *sp*

Abhandlung über die Biologie des Bacillus pyocyaneus. Von C. Gessard. (Ann. de l'Institut Pasteur *1902*. **16**, 313.)

Offensive Rückkehr der Diphtherie in Paris. Maassregeln, welche zu ihrer Bekämpfung, besonders in den Schulen, zu ergreifen sind. Von Netter und Bourges. (Rev. d'Hygiène *1902*. **24**, 443.)

Ein einfacher Apparat zur Cultur von Anaëroben im Reagensglase. Von W. Omelianski. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **8**, 711.)

Ueber eine aus Sputum isolirte pathogene Streptothrix. 3. Mittheil. Von W. Rullmann. (Münchener medic. Wochenschr. *1902*. **49**, 925.)

Ueber die Bekämpfung der Mäuseplage durch den Mereshkowsky'schen Mäusetyphusbacillus. Von Y. Kozai. (Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. *1902*. **4**, 299.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Weitere Mittheilungen über das Vorkommen seltener Metalle in der Rambler-Grube, Wyoming.

Von Wilbur C. Knight.

Nach dem Bekanntwerden der Thatsache, dass in den Kupfererzen der Rambler-Grube Platin vorkommen sollte, wurde das Erz von vielen Seiten analytisch untersucht. Wells kündete an, dass das Platin als Sperrylit $PtAs_2$ vorhanden sei. Slosson dagegen fand keine Spur von Platin, aber Palladium, A. H. Lowe ebenso. Von dem Edelmetall sind nach den verschiedenen Analysen wenigstens 90 g pro 1 t vorhanden, die Gehalte gehen aber auch bis 360 g. Verf. neigt der Ansicht zu, dass das gefundene Palladium ebenfalls als Arsenverbindung vorhanden sei, ähnlich dem Sperrylit, und dass die Zusammensetzung $PdAs_2$ sei. (Eng. and Mining Journ. *1902*. **73**, 697.) *u*

Temperatur im Ruhrkohlenbergbau.

Die Temperatur in den Grubenbauen übersteigt meist nicht 29° C. Die Herabdrückung der Temperatur auf dieses Niveau ist in manchen Fällen nur durch starke Erhöhung der Wettermengen möglich. Untersuchungen über die Temperatur der Gebirgsschichten haben ergeben, dass im Durchschnitt die Zechen des Ruhrkohlenbeckens von einer bei etwa 25 m Teufe anzunehmenden, der mittleren Jahrestemperatur von 8° C. entsprechenden Constanten ab mit einem Anwachsen der Gesteinswärme um 1° C. auf je 28 m Teufe zu rechnen haben. Die Gebirgstemperatur würde sich also unter normalen Verhältnissen berechnen bei 200 m Teufe auf 15,25°, bei 400 m auf 22,39°, bei 600 m auf 29,54°, bei 800 m 36,68° und bei 1000 m auf 43,82° C. (Oesterr. Ztschr. Berg- & Hüttenw. *1902*. **50**, 289.) *u*

Verwittern von verschiedenen Gebirgsarten. Von E. Schiffner. (Časopis pro průmysl chemický *1902*. **12**, 160.)

12. Technologie.

Charakter und einige Bestandtheile der Naphtha von Grosny.

Von K. Charitschkow.

Nach den bisherigen Untersuchungen unterscheidet sich die Grosnyer Naphtha von der Bakuer durch den grösseren Gehalt an niedrig siedenden Bestandtheilen (Benzin) und durch sein höheres spec. Gewicht. Auch die Grosnyer Erdöle sind verschieden, wie aus einer angeführten Tabelle hervorgeht. Muster aus dem nordwestlichen Theile sind charakterisirt durch niedrigeres spec. Gewicht, daher grösseren Gehalt an Benzin und Kerosin, sowie niedrigeres spec. Gewicht der Rückstände. Merkwürdigerweise ist die Viscosität der letzteren auch eine geringere und nähert sich der der Bakuer Rückstände. Die ähnliche Erscheinung der Ungleichheit der Erdöle tritt auf den Bakuer Fundstätten (Halbinsel Apscheron) auf, aber in nicht so deutlichem Maasse. Aus der Grosnyer Naphtha können gewonnen werden:

	Proc.	Spec. Gewicht.
Benzin	4—5	0,690—0,715
Kerosin	19—20	0,810—0,825
Rückstände	64—67	0,930—0,946

Die zwischen dem Benzin und Kerosin liegende Fraction, das Ligroin, würde 10—12 Proc. betragen. In der Praxis werden kaum mehr als 10 Proc. Kerosin gewonnen, da in Folge der eigenthümlichen Lage der Naphtha-Industrie die Production der Rückstände die Hauptsache ist. Die Elementar-Zusammensetzung der Naphtha vom spec. Gew. 0,906 ist folgende: C 86,41, H 13,0, N 0,07, S 0,1, Sauerstoff (Differenz) 0,4, Asche 0,12—0,30 Proc. Aus den Fractionen mit den niedrigsten Siedepunkten 13—20° C. lassen sich durch Reinigung Fractionen von 14 bis 17° C. und 17—20° C. erzeugen, welche Mischungen von Butan und Pentan, erkannt an der Dampfdichte und Zusammensetzung, vorstellen. Die Fractionen 28—32° und 32—36° haben die Dampfdichte und Zusammensetzung, die auf normales Pentan hindeutet. Die Fraction 68 bis 71° besteht aus normalem Hexan. Bei 80° steigt das spec. Gewicht sehr schnell, was auf Anwesenheit von Hexanaphthen und Methylhexanaphthen beruhen kann, doch gelang es nicht, diese Körper zu isoliren. Aus der Fraction 84—93° konnte ein Kohlenwasserstoff vom spec. Gewicht 0,713 und einer Zusammensetzung nahe dem Heptan erhalten werden, doch scheint das normale Heptan gegen seine Isomeren an Gehalt geringer zu sein. Aus den Fractionen 97—99° wurde durch ein Nitrirgemisch die Anwesenheit von Toluol, bei noch höheren Fractionen die von Xylol und Oktan festgestellt. Ueber die Zusammensetzung und Structur der Kohlenwasserstoffe der höher siedenden Fractionen, des Solaröles und der Rückstände, lassen sich ebenso wie für die Bakuer Erdöle nur hypothetische Angaben machen. Naphthasäuren enthält die Grosnyer Naphtha ebenso wie die Bakuer. Schwefelverbindungen kommen in den niedrigen Fractionen reichlich vor, daher hat das Rohbenzin einen unangenehmen Geruch. Stickstoffverbindungen sind noch nicht untersucht. Die Elementar-Zusammensetzung der Ligroine ist: C 89,87, H 14,72, O 0,41 Proc.; die der Naphtharückstände vom spec. Gew. 0,942: C 85,63, H 12,47, N 0,07, S 0,04, O 2,75 Proc. (Westn. shirow. weschtsch. *1902*. **3**, 133.) *a*

Freie Fettsäuren in den natürlichen Fetten.

Von P. Schestakow.

Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung neuerer Literatur über die Zersetzung von Fetten, woran Verf. einige Meinungsäusserungen knüpft, besonders vom Standpunkte der Technik der Seifen- und Kerzenfabrikation. In einigen Tabellen sind die Resultate der Bestimmung freier Fettsäuren in thierischen und pflanzlichen Fetten russischer und ausländischer Provenienz zusammengestellt. (Westn. shirow. weschtsch. *1902*. **3**, 123.) *a*

Einfluss des Lichtes auf Zuckersirupe.

Von Stein.

Durch das Sonnenlicht sollen diese Sirupe allmälich invertirt werden, und zwar um so leichter, je heller, dünner, salzärmer und saurer sie sind. (Int. Sugar Journ. *1902*. **4**, 183.)

Diese, auch früher schon oftmals aufgestellte Behauptung hat sich bisher als unzutreffend erwiesen, indem die Wärme und die Mikroben, nicht aber das Licht, die Inversion förderten oder bewirkten. *λ*

Ammoniakhaltiges Diffusionswasser.

Von Krüger.

Verf. hält solche, und überhaupt alkalische Wässer für nachtheilig, weil sie organische Stoffe lösen, den Zucker aschenreicher und das Schnitzelfutter geringwerthiger machen. Beutnagel ist der nämlichen Ansicht, während Bosse und Raecke gerade entgegengesetzte Erfahrungen besitzen. (D. Zuckerind. *1902*. **27**, 892.) *λ*

Gränzdörffer's Kochmethode.

Nach Haase, Höpke, Thiel und Zscheye hat diese Methode nicht die versprochenen Erfolge gezeitigt, so dass bei Neuanlagen Vorsicht geboten ist. (D. Zuckerind. *1902*. **27**, 893.) *λ*

Mittheilungen über den Hefenschlämmapparat v. C. Hagenmüller.

Die Königliche Prüfungsanstalt für Brauereimaschinen in Weihenstephan veröffentlicht die Ergebnisse der eingehenden Untersuchungen, welche Luff mit diesem Apparate angestellt hat. Dieselben lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen: 1. Schlämmen bis zu einer Stunde schwächt den Zeug so gut wie nicht. 2. Die Farbe des Zeuges wird durch das Schlämmen derart verbessert, wie dies durch das in der Praxis übliche „Wässern" kaum erreicht werden kann. Dieses Ergebniss rührt von der weitgehenden Ausscheidung von Glutinkörperchen und Hopfenharzen her. 3. Die todten Zellen werden durch „Schlämmen" in viel kürzerer Zeit als beim „Wässern" entfernt. 4. Beim 1-stündigen Schlämmen ist der Wasserverbrauch annähernd gleich demjenigen bei 30-stündigem Wässern, nämlich 8 hl, wobei 2 hl zur Füllung des Apparates nöthig sind. 5. Bei 1-stündigem Schlämmen beträgt der Verlust der Hefe $^1/_{10}$. 6. Entgegen der allgemeinen Anschauung findet sowohl beim Wässern, als auch beim Schlämmen keine vollständige Entfernung der Bakterien statt. (Ztschr. ges. Brauw. *1902*. **25**, 345.) *ρ*

Automatische Steinkohlenfeuerung. Von Brandt. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. **10**, 796.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Neue Farbstoffe.

Substantive Farbstoffe für Baumwolle: Benzoechtrosa 2BL (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Diaminechtblau CG (Leopold Cassella & Co.), directe sehr lichtechte Farbstoffe; Oxydiaminogen OB und OT (Leopold Cassella & Co.) liefern direct blau-graue Farben, sind aber in erster Linie gute Entwickelungsfarbstoffe für Blauschwarz und Tiefschwarz.

Schwefelfarbstoff: St. Denis-Schwarz B (Poirrier) wird mit Bichromat oder Kupferchlorid fixirt.

Saure Farbstoffe für Wolle: Neptungrün SG (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Alkaliechtgrün B und G (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) sind Egalisirungsfarbstoffe; Metanilroth 3B und 3B extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) liefern ziemlich waschechte lebhafte Roth und sind auch für Seidenfärberei vortheilhaft; Amidonaphtholroth G, 2B und 6B (Farbwerke Höchst) sind klare Roth für Garn und Stückfärberei, auch zum Nachchromiren sehr geeignet.

Nachchromirungsfarbstoff für Wolle: Diamantgrün SS (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) liefert rothes Dunkelgrün.

Azophorrosa A (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) ist eine beständige Diazoverbindung zum Färben und Drucken von Rosa auf Baumwolle, die mit β-Naphthol präparirt ist. *x*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Einiges über den Cupolofenbetrieb.

Von Richard Beneke.

Verf. weist auf die Widersprüche hin, welche hinsichtlich der Winderwärmung beim Cupolofenbetrieb bestehen. Grau empfiehlt die Erwärmung, Ledebur zeigt, dass sie nachtheilig ist. An Beispielen wird vom Verf. gezeigt, wie die Windintensität, Windmenge, deren Zuführung und Vertheilung von Einfluss auf den ökonomischen Betrieb und das Fertigproduct sind. Bei Vergleichsschmelzen darf das Schmelzen nicht in Tiegeln stattfinden, da im Tiegel ganz andere Verhältnisse vorliegen wie im Cupolofen, letzterer wird geradezu als Kohlenstoffspeicher gegenüber den Tiegelöfen bezeichnet, wohl aber sind sogen. Klein-Cupolöfen verwendbar. Während Grau die Windpressung für Oefen mit grösserer lichter Weite als $^3/_4$ m auf 350 mm festsetzt, meint Verf., dass 400—450 mm für grössere Oefen nicht zu viel ist, zu starke Pressung fördert die Kohlenoxydgasbildung, zu niedrige verursacht das Herabsinken eines kalten Kegels. Der Düsenquerschnitt soll $^1/_5$ oder mehr des Ofenquerschnittes betragen. Verf. beschreibt den Nängler'schen Ofen, namentlich dessen Düseneinrichtung. Nach Ansicht des Verf. ist der Vorherd am Cupolofen eher ein Entmischer als ein Mischer für das flüssige Eisen. Betrachtet man den Vorherd nur als Sammelbassin, so sollte man ihn besser in das Ofeninnere verlegen. Es wird empfohlen, im Vorherd tüchtig zu rühren, da auf diese Weise ein gleichmässiges Product und die Möglichkeit einer Ausscheidung von Verunreinigungen gegeben werden. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 610.) *u*

Die Entfernung des Siliciums im Martinprocess.

Von M. William und Hatfield.

Da häufig ein zulässiger Maximalgehalt für Silicium im Flusseisen vorgeschrieben wird, beschäftigen sich die Verf. eingehend mit der Regelung des Siliciumgehaltes im Martineisen. Die Frage, ob durch Anfressen des Ofenherdes Silicium in das Metall kommen könne, wurde durch Versuche dahin entschieden, dass der Siliciumgehalt im Stahle weder zum Kohlenstoffgehalte des Flusseisens noch zu dem Zustande des Herdes in Beziehung stehe. Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Siliciumgehalt und hoher oder niederer Temperatur führten nicht zu ganz entscheidenden Ergebnissen. Der Flüssigkeitsgrad der Schlacke wurde als annäherndes Maass ihrer Basicität erkannt. Mit dünner Schlacke erzielte Chargen waren arm an Silicium, mit dickflüssiger Schlacke beendete siliciumreich. Erstere enthielten 51 Proc., letztere 57 Proc. Silicium. Die mehr oder weniger vollständige Entfernung des Siliciums hängt aber nicht vom Flüssigkeitsgrade der Schlacke ab, sondern die Flüssigkeit der Schlacke ist nur ein Maass ihrer Basicität, wenn das Verhältniss der Basen annähernd constant bleibt. Bei einer besonders hierfür angesetzten Charge hatte das Bad 1 Std. nach dem Einschmelzen 1,55 C, 0,1 Mn, 0,05 Si, nach $2^1/_2$ Std., als eben die dünnflüssige Schlacke dick zu werden begann, 0,86 C, 0,04 Mn, 0,02 Si, nach $2^1/_2$ Std. mit dicker Schlacke 0,38 C, 0,1 Mn, 0,09 Si. Dann wurden durch Verdünnung der Schlacke alle drei Elemente entfernt, vor dem Ferromanganzusatze zeigte die Eisenprobe 0,14 C, 0,0065 Mn, 0,025 Si. Die Siliciumgehalte der Schlacke waren 53, 57 und 53 Proc. Die Gehalte an Silicium und Mangan wachsen also im Flusseisen, wenn der Kieselsäuregehalt der Schlacke einen gewissen Betrag überschreitet. Vielleicht wird Mangansilicat reducirt. (Nach Iron and Steel Institute, Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 637.) *u*

Die Verhüttung der Kupfererze des Mount Lyell auf Tasmania.

Nach Herbert J. Daly. Von A. Graumann.

Im eisernen Hute des Erzlagers wurde ursprünglich Gold gewaschen. Erst in den 90er Jahren wurden Versuche gemacht, die pyritischen Kupfererze zu verhütten. Die Verhüttung der Erze mit $2^3/_4$ Proc. Kupfer begann 1896. Das Schmelzen geschieht als Pyritschmelz-Process im Wassermantelofen mit vorgewärmtem Winde (271°) mit einem Aufwande von nur 5,97 Proc. Koks pro 1 t Erz. Die Oefen setzen täglich 183 und 200 t Erz durch. Die Kosten betragen pro 1 t Erz für Bergbau M 2,95, Transport M 2, Schmelzkosten M 15,86, Bessemern M 2,18. Der erhaltene Rohstein mit 22 Proc. Kupfer wird auf Concentrationsstein verarbeitet (51—55 Proc. Kupfer) und dann in einem mit Thon und Quarz gefütterten Stalman'schen Converter verblasen. Der ganze Process: Erzschmelzen, Steinconcentration, Verblasen dauert ohne die Zeit für Abkühlen und Transport nur 5 Std. Das Bessemer-Kupfer enthält 98,80 Proc. Kupfer, 2,96 kg Silber und 120 g Gold pro 1 t. Der Flugstaub (mit 4,7 Proc. Cu und Edelmetall) wird zu Briquettes verarbeitet und in einem Schachtofen verschmolzen. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 281.) *u*

Die Braunkohlenlager von Vercserova in Ungarn. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 277.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber die Depolarisation der Wasserstoff-Elektrode durch Körper der aromatischen Reihe.

Von A. Panchaud de Bottens.

Die Arbeit will die Potentialerniedrigung, welche eine Wasserstoff-Elektrode bei Gegenwart von Körpern der aromatischen Reihe erleidet, bestimmen. Als Elektrolyte dienten $^n/_1$-Schwefelsäure, $^n/_1$-Kalilauge und in einigen Fällen Essigsäure verschiedener Concentration. Auch der Verlauf der Depolarisation in der Zeit und ihre Abhängigkeit von der Concentration wurden berücksichtigt. Es ergab sich, dass analog constituirten Körpern analoge Depolarisationswerthe, wie Verf. die in Volt angegebene Reductionsenergie des Wasserstoffs an platinirtem Platin gegenüber reducirbaren Körpern nennt, zukommen, verschieden constituirten verschiedene. In saurer Lösung ergaben Nitrosokörper den Depolarisationswerth 0,64—0,5, Mononitrokörper 0,33—0,23, Nitrosamine und Isodiazohydrate 0,16—0,09, Diazoniumkörper 0,47—0,37. Isodiazokörper depolarisirten die Wasserstoff-Elektrode nicht, von Isomeren von Nitrobisubstitutionsproducten aber hatte die ortho-Verbindung die stärkste depolarisirende Wirkung. Bei Isomeren innerhalb einer Gruppe wurden Gesetzmässigkeiten nicht durchweg beobachtet, dagegen ergaben die Depolarisationswerthe der beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 305, 332.) *d*

Ueber elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer.

Von J. Rieder.

Verf. hat zufällig beobachtet, dass sich bei Berührung von Kupfer und Schwefel im Kupferbade unter der Einwirkung des Stromes Kupfer mit Schwefel verbindet. Die Verbindung scheint sich von dem durch Fällung gewonnenen Kupfersulfide zu unterscheiden, der Vorgang selbst dadurch erklären zu lassen, dass sich das gebildete Schwefelkupfer wie ein Elektrolyt verhält und der ganze Process rein elektrochemischer Natur ist. Andere Metalle verhielten sich ähnlich. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 370.) *d*

Beitrag zur Elektroanalyse des Quecksilbers.

Von E. Bindschedler.

Der Zweck der vom Verf. angestellten Versuche war, den Grund aufzufinden, warum die nach Neumann's Vorschriften erhaltenen Niederschläge des Quecksilbers aus dem Chlorid nur aus schwefelsaurer, aber nicht aus cyanalkalischer Lösung quantitativ befriedigende Resultate geben. Es zeigte sich, dass sich aus der letzteren das Quecksilber in die Luft verflüchtigte, aus der ersteren, die eine viel geringere Klemmenspannung erfordert und sich demgemäss viel weniger erwärmt, aber nicht. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 329.) *d*

Die Fortschritte pro 1901 hinsichtlich der submarinen und der drahtlosen Telegraphie, sowie der Telephonie auf grosse Entfernungen. Von L. Kohlfürst. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. *1902.* **20**, 269.)

Die Anwendung der Elektricität in Stahl- und Eisenwerken. Von C. H. Hines. (Electrical World and Eng. *1902.* **39**, 812.)

Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfites durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Messingbädern. Erwiderung an Dr. Wilh. Pfanhauser jun. Von Cl. Fischer. (Elektrochem. Ztschr. *1902.* **9**, 67.)

Elektrolytische Fällung von Blei aus Phosphorsäurelösung. Von A. F. Linn. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 435.)

Für elektrolytische Alkali-Werke erforderliche Analysen. Von J. H. James und J. C. Ritchey. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 469.)

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