

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 8. November 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 90.)

No. 29. Jahrgang XXVI.

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

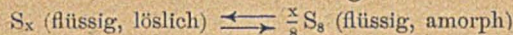
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

2. Anorganische Chemie.

Ueber den amorphen Schwefel.

Von Alexander Smith und Willis B. Holmes.

Die Verf. haben gezeigt, dass der Gefrierpunkt des Schwefels, der bekanntlich verschiedene, nach der Erhitzungsmethode variirende Werthe giebt, wirklich nur von dem Gehalte an amorphem Schwefel abhängt. Dieser verhält sich wie ein fremder Körper. Die Erniedrigung unter einen idealen Schmelzpunkt ($119,25^{\circ}$), welcher den Uebergangspunkt von reinem, löslichem, geschmolzenem in festen, monoklinen Schwefel darstellen soll, ist der Menge des nach schnellem Erkalten gefundenen amorphen Schwefels proportional. Die aus den Versuchsdaten abgeleitete atomare Erniedrigung (32 g in 100 g) ergibt sich zu $42,5^{\circ}$. Daraus wird unter Berücksichtigung der Schmelzwärme ein Moleculargewicht berechnet, das der Formel S_8 für amorphen Schwefel entspricht. Die Umsetzung wird daher durch die Gleichung:



ausgedrückt. Weitere quantitative Versuche über die zwischen 130° und 448° gebildeten Mengen des amorphen Körpers sind im Gange. Während dieser Untersuchung sind die Verf. auf sonderbare Einflüsse verschiedener fremder Körper auf den Verlauf der Reaction gestossen. So gab z. B. das Durchleiten von gewissen getrockneten Gasen, nämlich Luft, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff, durch den erhitzten Schwefel grössere Mengen amorphen Schwefels, selbst ein wenig gepulverte Pyrophosphorsäure übte dieselbe Wirkung aus. Dagegen verminderten Stickstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, vom Anfange des Erhitzens an eingeleitet, die Bildung des amorphen Körpers. Etwas festes Kaliumhydroxyd hatte dieselbe Wirkung. Die Verf. glauben, aus den Ergebnissen ihrer Untersuchung den Schluss ziehen zu dürfen, dass dem absolut reinen Schwefel die Fähigkeit, amorphen Schwefel zu bilden, abgehen würde. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2992.) β

Ueber die Perchlor- und die Perjodsäure.

Von A. Astruc und H. Murco.

Das thermochemische Studium der Perchlor- und der Perjodsäure hat gezeigt, dass zwischen diesen beiden Körpern eigenthümliche Unterschiede bestehen. So verhält sich die Perchlorsäure wie eine deutlich einbasische, starke Säure, welche mit Natronlauge 14,25 Cal. (beide Körper in Lösung) entwickelt. Ein Ueberschuss der Base oder der Säure hat keinen merklichen Einfluss auf das neutrale Salz, die Perchlorate sind sehr beständig. Die Perjodsäure reagirt in verschiedener Weise (Thomsen); je nach der Menge des für ihre Neutralisation verwendeten Kalis entwickelt sie wechselnde Wärmemengen, so dass Basarow, Thomsen, Berthelot sie als eine zweibasische Säure ansehen, welche deutliche Neigung zur Bildung nicht nur saurer Salze, sondern auch basischer Salze besitzt, die bis zu 5 Atomen eines einwerthigen Metalles enthalten. Das vergleichende Studium der Wirkung, welche diese beiden Säuren auf einige in der Acidimetrie gewöhnlich benutzte Farbstoffe ausüben, hat gleichartige Resultate geliefert. Zu den Versuchen benutzten die Verf. das Perchlorsäurehydrat $ClO_4H, 2H_2O$ und das Perjodsäurehydrat $JO_4H, 2H_2O$. Nach den Versuchen mit Helianthin A, Phenolphthalein, Poirrier-Blau, Lackmus, Rosolsäure ist die Perchlorsäure eine starke einbasische Säure, welche sich mit der Salzsäure, Salpetersäure etc. vergleichen lässt. Die Perjodsäure ist eine complexe Säure, welche verschiedene saure Functionen besitzt, eine starke, welche auf Helianthin A wirkt, und andere schwächere Functionen, die andere Indicatoren beeinflussen. Alle Farbstoffe können bei der acidimetrischen Titrirung der Perchlorsäure also Verwendung finden, für die Perjodsäure darf nur Helianthin A benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 929.) γ

Ueber die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide.

Von Hermann Grossmann.

Rhodanobromide des Quecksilbers entstehen überaus leicht, entweder durch Lösen von Quecksilberbromid in den concentrirten Lösungen von Rhodaniden, welche in der Kälte bereits ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen für das Bromid besitzen, oder durch Lösen von Quecksilberbromid in den Lösungen von Alkalibromiden. Die Bromo-

rhodanide sind in Wasser äusserst leicht löslich und lösen sich auch in Alkohol; sie sind aus Wasser unzersetzt krystallisirbar. Verf. hat bisher 2 Reihen von Verbindungen erhalten. Die Körper der ersten Reihe enthalten 1 Mol. Alkalirhodanid auf 1 Mol. Quecksilberbromid; das Ammoniumsalz krystallisirt wasserfrei in luftbeständigen Nadeln. Die Verbindungen der zweiten Reihe enthalten 1 Mol. Quecksilberbromid auf 2 Mol. Alkalirhodanid. Sie entstehen leicht durch Lösen der berechneten Menge des Quecksilbersalzes in der entsprechenden Menge Alkalirhodanid. Das Ammoniumsalz dieser Reihe ist etwas zerfliesslich und wasserhaltig, während das Kaliumsalz wasserfrei krystallisirt und luftbeständiger ist. Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich bis jetzt nichts Sicheres sagen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2945.) β

Ueber complexe Platinsalze (V). Reactionen der Platooxalonitrite.

Von M. Vèzes.

Das Kaliumplatooxalonitrit, $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + H_2O$, welches früher vom Verf. beschrieben worden ist¹⁾, schliesst sich verschiedenen anderen complexen Platinsalzen durch Reactionen an, die Verf. in vorliegender Arbeit näher beschreibt. So hat er die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod, von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, von Ammoniak und von Metallsalzen auf das Kaliumplatooxalonitrit studirt. Die Einwirkung von Chlor auf dieses Salz lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + 3Cl_2 = PtCl_6K_2 + 2NO_2 + 2CO_2$. Brom giebt mit dem Kaliumplatooxalonitrit eine analoge Reaction wie das Chlor, Jod ebenfalls, aber weniger scharf. Salzsäure verwandelt das Platooxalonitrit in Chloroplatinat, ohne Bildung von Zwischenproducten. Bromwasserstoffsäure führt analog zur Bildung des Bromoplatinates $PtBr_6K_2$. Jodwasserstoffsäure reagirt hiervon etwas abweichend, in Folge der eigenthümlichen Beständigkeit und Unlöslichkeit des Platinjodids PtJ_4 . Dieser Körper setzt sich als reichlicher schwarzer Niederschlag ab, wenn man eine Lösung des Platooxalonitrites mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Gleichzeitig entwickeln sich nitrose Dämpfe, und die Flüssigkeit enthält Kaliumoxalat: $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + 4HJ = PtJ_4 + C_2O_4K_2 + 2NO + 2H_2O$. Ammoniak giebt in Lösungen von Platooxalonitriten, wie mit allen anderen gemischten Stickstoffsalzen, welche mindestens 2 Atome Stickstoff auf 1 Atom Platin enthalten, sofort einen sehr reichlichen weissen Niederschlag. Verf. hat denselben als das Platosaminitrit, $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ erkannt, welches nach folgender Gleichung entsteht: $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + 2NH_3 = Pt(NO_2)_2(NH_3)_2 + C_2O_4K_2$. — Das Kaliumplatooxalonitrit liefert mit den meisten Metallsalzen interessante Reactionen. Verf. beschreibt die Silber-, Kupfer-, Nickel-, Blei- und Magnesiumsalze. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 930.) γ

Beitrag zur Chemie der Monazitbestandtheile. Von G. P. Drossbach. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2826.)

Ueber Ozonsäure. Von Adolf Baeyer und Victor Villiger. Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt²⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3038.)

Ueber die Zusammensetzung der Zinkferrocyanide. Von E. H. Miller und J. L. Danziger. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 823.)

3. Organische Chemie.

Die Zusammensetzung des Petroleums.

Ueber die Kohlenwasserstoffe

im pennsylvanischen Petroleum mit Siedepunkten über 216° .

Von Charles F. Mabery.

In einer früheren Arbeit hat Verf. gezeigt³⁾, dass die hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe im pennsylvanischen, ohioischen und canadischen Petroleum mit Siedepunkten unter 216° eine Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} besitzen. Folgende Kohlenwasserstoffe sind nun vom Verf. in den über 216° siedenden Fractionen des pennsylvanischen Petroleums aufgefunden und identificirt worden:

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 174.

²⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 939.

³⁾ Proc. Amer. Acad. 32, 121.

Name	Symbol.	Siedep.	Schmelzp.
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	226°	—
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	236—238°	—
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	256—257°	—
Hexadekan	C ₁₆ H ₃₄	274—275°	—
Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	288—289°	10°
Oktodekan	C ₁₈ H ₃₈	300—301°	20°
Nonodekan	C ₁₉ H ₄₀	210—212°, 50 mm	33—34°
Heneicosan	C ₂₁ H ₄₄	230—231°	40—41°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₂ H ₄₆	240—242°	—
Dokosan	C ₂₂ H ₄₆	—	44°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₃ H ₄₈	258—260°	—
Trikosan	C ₂₃ H ₄₈	—	45°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₄ H ₅₀	272—274°	—
Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	—	48°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₅ H ₅₂	280—282°	—
Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	—	53—54°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₆ H ₅₄	292—294°	—
Hexakosan	C ₂₆ H ₅₄	—	58°
Kohlenwasserstoff, flüssig bei -10°	C ₂₇ H ₅₆	310—312°	—
Oktokosan	C ₂₈ H ₅₈	—	60°

Das unerwartete Auftreten der beiden flüssigen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} im pennsylvanischen Petroleum lässt eine engere Verwandtschaft zwischen diesem Petroleum und den schwereren Oelen von anderen Oelfeldern vermuthen, wie dem Petroleum von Texas und Californien, als man erwarten konnte. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 165.) γ

Ueber die Condensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Malonsäureester und Cyanessigester.

Von Otto Dimroth.

Vor längerer Zeit (1894) theilten Zelinsky und Doroschewsky mit, dass durch Condensation von Dinatriummalonsäureester mit Tetrachlorkohlenstoff Allentetracarbonsäureester erhalten werden könne. Verf. weist nun nach, dass dies irrthümlich ist, die dabei (ebenso wie bei der Condensation mit Chloroform) entstehende Verbindung ist vielmehr Aethoxycumalindicarbonsäureester. — Verf. hat auch noch Tetrachlorkohlenstoff mit Dinatriumcyanessigester in Reaction treten lassen, wobei nach Analogie der obigen Zelinsky'schen Synthese Dicyanallendicarbonsäureester hätte entstehen sollen. Verf. erhielt jedoch kein Derivat des Allens, sondern das Natriumsalz des Dicyananglutakonsäureesters $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CN}$, das auch von Errera und gleichzeitig von Ruhemann und Browning aus Natriumcyanessigester und Chloroform erhalten worden war. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2881.) β

Ueber die Camphorsäure: Synthese der Trimethylparakonsäure.

Von William A. Noyes und Austin M. Patterson.

Bei Versuchen, eine Synthese der Camphorsäure nach der Bredt'schen Formel auszuführen, wurde eine glatte Synthese der Trimethylparakonsäure gefunden. Es wurde nämlich Trimethylbernsteinsäure (CH₃)₂C.CO (Natriumsalz) mit Trioxymethylen vermittelt Essigsäureanhydrids condensirt durch Erhitzen auf 120—140° $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ während 48 Std. im Einschmelzrohr. Die so erhaltene CO_2H schwach gelbliche Masse wurde in heissem Wasser aufgelöst und mit Wasserdampf zum Abtreiben flüchtiger Beimengungen behandelt, dann wurde eingedampft, mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Aether dreimal extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung war fast reine Trimethylparakonsäure. Sie wurde durch Krystallisiren aus Benzol (grössere Mengen am besten aus verdünntem Alkohol) gereinigt, sie schmilzt unter Zersetzung bei 256—257°. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2940.) β

Zur Kenntniss des Triäthyltrimethylentriamins.

Von Alfred Einhorn und August Prettner.

Das Triäthyltrimethylentriamin liefert mit 1 Mol. Jodwasserstoffsäure ein Salz C₉H₂₂N₃J (Schmelzp. 121°), aus dem sich mit Alkalien die Base wieder abscheiden lässt. Erhitzt man dieses Salz, so geht es in eine isomere Verbindung vom Schmelzp. 199° über, welche sich in besserer Ausbeute aus dem Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins darstellen lässt und überraschenderweise das Verhalten eines quaternären Ammoniumjodids zeigt. Giebt man nämlich Potasche zu der wässrigen Lösung der Verbindung, so fällt letztere unverändert aus, und es gelingt sogar, sie mit Kalilauge abzuschleimen, wenn man für gute Kühlung sorgt; ohne diese Vorsichtsmaassregel liefert sie jedoch mit ätzenden Alkalien ebenfalls Triäthyltrimethylentriamin. — Die Verf. halten es für verfrüht, aus dieser vorläufigen Mittheilung schon nahe liegende Schlussfolgerungen zu ziehen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2942.) β

Beiträge zur Kenntniss der Arylhydantoin.

Von G. Frerichs und G. Breustedt.

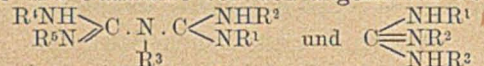
Die Verf. haben versucht, die Constitution der Salze der aromatischen β -Hydantoin näher aufzuklären. Aus den betr. Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Salze der aromatischen β -Hydantoin der Alkylrest an die Stelle des Wasserstoffatoms der Imidgruppe tritt, und dass dann alkylierte wirkliche Hydantoin und nicht Ester von Hydantoinensäuren entstehen. Ganz analoge Verbindungen hat auch Pinner⁴⁾ aus dem α -Phenylhydantoin

mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd und Halogenalkyl erhalten. Ferner ist hieraus zu schliessen, dass die aus den Arylhydantoinen mit Alkalien erhaltenen Verbindungen nicht wirkliche Salze von Carbonsäuren darstellen, sondern additionelle Verbindungen von Alkali und Hydantoin. Hierdurch erklärt sich auch die stark alkalische Reaction derselben. Die Verf. beschreiben die Darstellung und Eigenschaften einer Reihe alkyliertes Hydantoin, welche als γ -Alkyl- β -arylhydantoin von der allgemeinen Formel $\text{CO} \text{---} \text{NR} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NR}_1 \text{---} \text{CO}$ zu bezeichnen sind, wobei R ein aromatisches, R₁ ein aliphatisches Radical ist. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 231.) δ

Ueber die aromatischen Guanidine.

Von Frederick J. Alway und Frederick W. Viele.

Die Verf. haben eine gründliche Untersuchung über die Bildung der Diguanine und Guanidine von den allgemeinen Formeln



unternommen, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ alle gleich, zum Theile gleich oder alle verschieden sind. Die Untersuchung muss aber auf einige Zeit unterbrochen werden, und so geben die Verf. die bis jetzt erhaltenen Resultate bekannt. *m*-Toluidin verhält sich bei seiner Einwirkung auf Diphenylcarbodiimid dem *p*-Toluidin analog, indem ein Gemisch aus Diphenyl-*m*-tolylguanidin und Tetraphenyl-*m*-tolylidguanidin entsteht oder die erstere dieser beiden Verbindungen allein, je nach den Bedingungen, unter welchen man die Reaction stattfinden lässt. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 292.) γ

Darstellung der Osone aus den Osazonen der Zucker.

Von Emil Fischer und E. Frankland Armstrong.

Bekanntlich werden die Phenyllosazone der Zuckerarten durch kalte concentrirte Salzsäure in Phenylhydrazin und Osone gespalten. Doch ist die Trennung der letzteren von der grossen Menge Salzsäure sehr unbequem, und wenn es sich um die Osone der Disaccharide handelt, so ist auch die Gefahr einer hydrolytischen Spaltung durch die Säure gegeben. Bei den Derivaten der Disaccharide genügt nun, wie die Verf. gefunden haben, kurzes Kochen der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd, um eine gänzliche Abspaltung des Phenylhydrazins zu erreichen. Die Methode ist auch anwendbar bei den in heissem Wasser löslichen Osazonen der Arabinose und Xylose, und es lässt sich allgemein voraussagen, dass die Löslichkeit in heissem Wasser die wesentlichste Bedingung für die Brauchbarkeit des Verfahrens ist. — Durch die leichte Bildung der Osone der Disaccharide wurden die Verf. veranlasst, einige Beobachtungen über ihr Verhalten gegen Enzyme anzustellen. Soweit sich bisher ergeben hat, entspricht dasselbe demjenigen der Disaccharide selbst. So wird das Maltose durch Hefenmaltase in Traubenzucker und Glykosen gespalten, und bei dem Melibiosen wird die Hydrolyse, gerade so wie bei der Melibiose selbst, sowohl durch Emulsin, als auch durch die Enzyme der Unterhefe bewirkt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3141.) β

Synthese einiger neuer Disaccharide.

Von Emil Fischer und E. Frankland Armstrong.

Die Verf. haben sich bemüht, die Einwirkung von Acetochlorglykose und analoger Substanzen auf die Natriumverbindungen der Hexosen, welche man schon wiederholt zum künstlichen Aufbau des Rohrzuckers versucht hat, zu einer brauchbaren Synthese von anderen Disacchariden auszubilden, und es ist ihnen in der That gelungen, auf diese Weise drei Zucker vom Typus der Maltose zu gewinnen. Sie entstehen durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf die Natriumverbindung der Galaktose oder durch Combination der Acetochlorgalaktose mit Glykose und Galaktose. Da die Verf. der Ansicht sind, dass alle diese Producte eine ähnliche Structur wie die Glykoside haben, und dass die glykosidartige Gruppe durch die Aldehydgruppe des Chlorkörpers gebildet wird, so nennen sie die drei Disaccharide Glykosidogalaktose, Galaktosidoglykose und Galaktosidogalaktose. Die einzelnen neuen Zucker werden eingehend besprochen, ebenso ihr Verhalten gegen Hefen, gegen Emulsin und Kefirlactase etc. Am meisten Interesse verdient die Galaktosidoglykose, denn sie ist nicht allein bezüglich der Structur, sondern auch in den Eigenschaften des Phenyllosazons, Bromphenyllosazons und endlich dem Verhalten gegen Enzyme der Melibiose so ähnlich, dass die Verf. die Identität für äusserst wahrscheinlich halten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3144.) β

Zersetzung von Sulfosäuren durch Wasser.

Von J. Baborovský.

Das Studium der Zersetzung von aromatischen Sulfosäuren ist für die Herstellung und Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr wichtig. Die Sulfosäuren verhalten sich dabei ganz verschieden. Verf. hat die Zersetzung von Sulfosäuren durch die Einwirkung von Wasser studirt, bevor Crafts⁵⁾ seine Arbeit über die Zersetzung der *m*-Xyloisulfosäure publicirte. — Verf. macht zuerst darauf aufmerksam, dass es ihm nicht gelungen ist, absolut reine Sulfosäure herzustellen,

⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1888. 21, 2325.

⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1360.

dass dieselbe immer etwas freie Säure oder Salz enthielt. Auch die im Handel vorkommenden reinen Präparate waren nie rein, eines enthielt sogar bis 40 Proc. Baryumsalz, und mit diesem Umstande musste man rechnen. — Die Versuche wurden folgendermassen durchgeführt. Die dem Moleculargewichte entsprechende Menge einer Lösung der betreffenden Sulfosäure (ungefähr 15 ccm) wurde im zugeschmolzenen Rohre zuerst im Oelbade, dann im Luftbade langsam bis auf 200° erwärmt. Die Temperatur wurde durch zwei Reichert'sche Regulatoren binnen 1 Std. constant erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, und in 10 ccm der Lösung wurde nach Friedheim's Methode⁶⁾ die anwesende Schwefelsäure bestimmt. — Es wurden folgende Sulfosäuren untersucht:

p-Toluolsulfosäure, *p*-Xylolsulfosäure $C_6H_3\langle\begin{smallmatrix} (CH_3)_2(1,4) \\ SO_3H(2) \end{smallmatrix}\rangle$, *m*-Xylolsulfosäure $C_6H_3\langle\begin{smallmatrix} (CH_3)_2(1,3) \\ SO_3H(4) \end{smallmatrix}\rangle$. Am ausführlichsten wurde die Zersetzung der Benzolsulfosäure studirt. Es wurden auch Versuche in Anwesenheit von Schwefelsäure durchgeführt und gefunden, dass in diesem Falle die Zersetzung grösser war, und Verf. meint, dass die H-Ionen die Zersetzung von Sulfosäuren durch Wasser beschleunigen. Wenn man die Schnelligkeit der Bildung der Sulfosäure mit derjenigen der Zersetzung dieser Säuren vergleicht, so findet man nach den Versuchen des Verf., dass die Geschwindigkeit der Zersetzung mit derjenigen der Entstehung dieser Säuren im directen Verhältnisse steht, dass die Kohlenwasserstoffe, welche sich leicht sulfoniren lassen, Sulfosäuren geben, die sich wieder leicht zersetzen. (Rozpravy české Akademie 1902. 11 [II], 30.) *je*

Oxydationen mit Mercuriacetat.

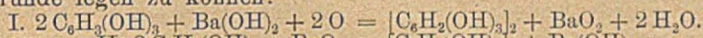
Von L. Balbiano und V. Paolini.

Schon vor einigen Jahren hat Tafel⁷⁾ Mercuriacetat als Oxydationsmittel angewendet, aber unter anderen Bedingungen als die Verf. Die neue, von den Verf. verschiedentlich erprobte Art der Oxydation ist vor Allem dadurch charakterisirt, dass sie sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und daher werthvolle Dienste leisten kann beim Abbau complicirter Molekeln, vermuthlich ohne dass dabei Umlagerungen eintreten. Die Verf. behalten sich die weitere Ausarbeitung der von ihnen entdeckten Reaction vor; in der vorliegenden Arbeit theilen sie ihre bisherigen Versuche mit. *l*-Pinen gab nach 7—8 Tage langem Stehen (unter gelegentlichem Umschütteln) mit Mercuriacetat (3 Mol. auf 1 Mol. Pinen) einen Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Dieses neue Dioxy-pinen ist ein dickflüssiges, fast farbloses Oel von angenehmem, an Camphor erinnerndem Geruche. Es hat das spec. Gew. $d_4 = 1,069$ und siedet unverändert unter 5 mm Druck bei 145°, unter 20 mm bei 170—171°. Die Substanz ist ein Ketoalkohol. Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entsteht eine Säure $C_8H_{12}O_4$, die mit der Terpenylsäure identisch ist. — Bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Anethol entsteht als Hauptproduct ein Glykol, $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5(OH)_2$, welches in warzenförmigen Nadeln krystallisirt und bei 98° schmilzt. — Während Isosafrol, welches wie Anethol die Propenylgruppe enthält, Mercurosalz liefert, bleibt die Reaction beim Safrol, dem Allylkörper, aus. Diese leicht auszuführende und empfindliche Reaction kann also zur qualitativen Unterscheidung der beiden Radicale dienen. Isosafrol wird von Mercuriacetat oxydirt, aber es ist bisher noch nicht gelungen, das entsprechende Glykol rein zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2994.) *β*

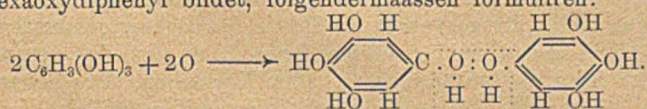
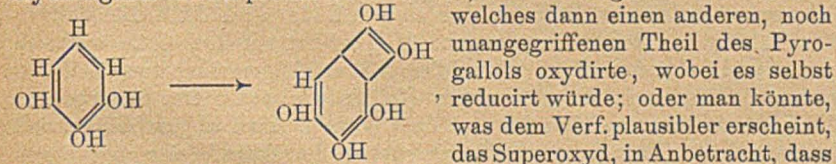
Ueber die Autoxydation des Pyrogallols.

Von C. Harries.

Als Verf. die Autoxydation des Pyrogallols untersuchte, indem er Baryumhydroxyd und Luft (statt Kalilauge und reinen Sauerstoff, wie Berthelot) anwandte, gewann er leicht, ohne erhebliche Mengen harziger Nebenproducte, ein Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, während bei genügend langem Schütteln alles Pyrogallol verschwand. Verf. glaubt, der Autoxydation des Pyrogallols vielleicht folgende zwei Gleichungen zu Grunde legen zu können:



Gleichung I stellt den primären Vorgang dar, II die Einwirkung des sich bildenden Baryumsuperoxydes auf Pyrogallol. Beide führen zu demselben Endproducte, dem Hexaoxydiphenyl. — Den Anschauungen Engler's Rechnung tragend, kann man die Entstehung eines superoxydartigen Zwischenproductes annehmen, etwa von folgender Constitution:



(D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2954.) *β*

⁶⁾ Leitfaden für die quant. chem. Analyse, Berlin 1897, S. 188.

⁷⁾ D. chem. Ges. Ber. 1892. 25, 1619.

Ueber die Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen zu α -Diketonosazonen.

Von Heinrich Biltz und Fritz Sieden.

Die Phenylhydrazone des Benzaldehyds und Salicylaldehyds werden, wie H. Biltz vor einigen Jahren festgestellt hat, durch Luftsauerstoff in einer alkalischen, verdünnt alkoholischen Lösung leicht zu Osazonen oxydirt. Diese Oxydation lässt sich bei den Phenylhydrazonen von zahlreichen Substitutionsderivaten des Benzaldehyds in gleicher Weise durchführen. Es fehlte nun noch der Nachweis, dass sich die Derivate der substituirten Phenylhydrazone ebenso verhalten, und die Feststellung des Einflusses, den die Substituenten des Phenylhydrazinrestes ausüben. Die Verf. wählten zur Bearbeitung dieses Themas *p*-Brom-, *p*-Nitro-, *p*-Methylphenylhydrazin und die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure. Die letztere erwies sich zur Bildung von Hydrazonen als ungeeignet. Mit den erstgenannten Phenylhydrazonen stellten die Verf. eine Reihe von Hydrazonen aromatischer Aldehyde dar und unterwarfen sie unter den üblichen Bedingungen der Oxydation mit Luft. Nur bei bestimmten Hydrazonen gelang die Oxydation zu den gewünschten Osazonen, die übrigen Hydrazone erlitten im Wesentlichen Spaltung, wobei der Aldehyd zur Säure oxydirt wurde. Folgende Gesetzmässigkeiten liessen sich erkennen: Die Osazonoxydation gelingt immer dann, allerdings mit verschiedener Geschwindigkeit, wenn die Hydrazonmolekel anderen Reactionen genügenden Widerstand entgegensetzt, d. h. wenn Aldehyd und Phenylhydrazin so fest zusammenhalten, dass das Hydrazon unter den Bedingungen des Versuches nicht durch Hydrolyse gespalten wird, und zweitens, wenn weder Aldehydrest, noch der Phenylhydrazinrest unter den Versuchsbedingungen ihrerseits oxydirt werden. Der Zusammenhalt von Aldehydrest und Phenylhydrazinrest in den Hydrazonen wird nun in bemerkenswerther Weise durch Substituenten beeinflusst. Der Zusammenhalt wird gesteigert, wenn acidificirende Gruppen (Br, NO₂, OH) in den Aldehydrest, oder wenn alkalificirende Gruppen (CH₃) in den Phenylhydrazinrest eintreten. Andererseits wird der Zusammenhalt von Aldehydrest und Phenylhydrazinrest in den Phenylhydrazonen gelockert, wenn alkalificirende Gruppen in den Aldehydrest, wenn acidificirende Gruppen in den Phenylhydrazinrest treten. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 324, 310.) *δ*

Ueber die Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd.

Von C. Harries und P. Bromberger.

Die Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd verläuft analog derjenigen des Aethylmethylketons mit Benzaldehyd⁸⁾, es entstehen zwei isomere Ketone, nämlich 1. bei der Condensation bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge das α -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (schwach gelblich gefärbtes Oel, Siedep. 275°, bei 20 mm Druck 155°) und 2. bei der Condensation bei Gegenwart von Salzsäuregas das γ -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5.CH:C(CH_2.CH_3).CO.CH_3$ (hellgelbes Oel, welches sich beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke bei ca. 90° zersetzt). (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3088.) *β*

Ueber die Dibromzimmtsäuren und die Dihalogenindone.

Von A. Glawe.

Die beiden durch Addition von Brom an Phenylpropioisäure entstehenden Dibromzimmtsäuren unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; β -Dibromzimmtsäure geht

dadurch leicht in Dibromindon, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ C.Br \\ C.Br \end{smallmatrix}\rangle$, über, α -Dibromzimmtsäure

nicht. Wirkt die concentrirte Schwefelsäure länger als 2 Std. auf die β -Dibromzimmtsäure ein, so beobachtet man neben den roth-gelben Nadeln des Dibromindons deutlich gelbe Blättchen. Bei etwa 20-stünd. Einwirkung führt die Schwefelsäure die β -Dibromzimmtsäure (bezw. das Dibromindon) vollständig in die gelben Blättchen (Schmp. 177°) über;

diese stellen das Dibromdiketohydrindon, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ C.Br_2 \\ CO \end{smallmatrix}\rangle$, dar. Aus

α -Dibromzimmtsäure bildet sich durch kalte concentrirte Schwefelsäure erst nach wochenlanger Einwirkung etwas Dibromdiketohydrindon. Dichlorindon ist gegen Schwefelsäure ziemlich beständig, die Reaction bleibt bei der Bildung des Chloroxindons stehen. — Natriumalkoholate wirken auf die Dihalogenindone sehr energisch ein. Natriummethylat z. B. ersetzt nicht nur das γ -Halogenatom gegen Methoxyl, sondern addirt sich auch zugleich. Es entsteht also ein Hydrindon, das Dimethoxy-

bromhydrindon, von der Zusammensetzung $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ C(OCH_3)_2 \\ C(OCH_3)_2 \end{smallmatrix}\rangle$.

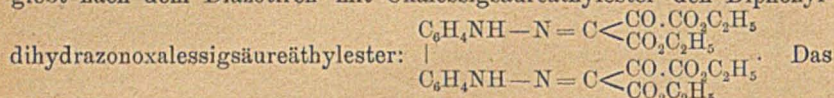
chlorindon entsteht bei der gleichen Behandlung hauptsächlich Aethoxychlorindon, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ C.Cl \\ C.OC_2H_5 \end{smallmatrix}\rangle$; Schmp. 69—70°. Die diesem Aethoxychlorindon stets beigemengten weissen Blättchen (vermuthlich Diäthoxychlorhydrindon) waren nicht zu fassen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2936.) *β*

⁸⁾ Harries und Müller, D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 966; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 98.

Einwirkung von Tetrazochloriden auf Oxalelessigsäureäthylester.

Von J. Rabischong.

Favrel hat vor einiger Zeit mitgeteilt, dass sich Tetrazochloride gegenüber Malonsäureestern, dem Acetylaceton und dem Cyanessigsäureester wie Diazochloride verhalten, und dass die von ihm und anderen Autoren erhaltenen Körper Hydrazone sind. Verf. hat die Oxalelessigsäureester, welche eine CH_2 -Gruppe zwischen 2 elektronegativen Gruppen eingeschlossen enthalten, mit Tetrazochloriden reagieren lassen und ebenfalls, wie zu erwarten war, Dihydrazone erhalten. Benzidin giebt nach dem Diazotiren mit Oxalelessigsäureäthylester den Diphenyl-

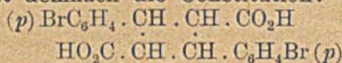


Tetrazochlorid des Tolidins giebt den analog zusammengesetzten Ditolylidihydraxonoxalelessigsäureäthylester, und das Tetrazochlorid des Dianisidins liefert den Dianisylidihydraxonoxalelessigsäureäthylester. Mit Natriumäthylat erhält man aus diesen Dihydraxonen die in Wasser löslichen Dinatriumderivate. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 982.) γ

Ueber Dibrom- α -truxillsäure.

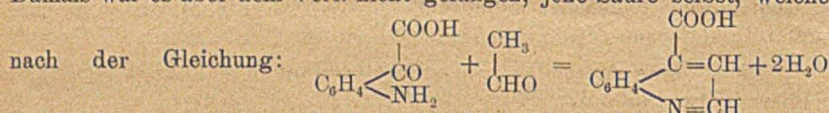
Von R. Krauss.

Für die Halogenirung der Truxillsäure entsteht die Frage, ob die eintretenden Substituenten den Cyklobutankern oder die Phenylgruppen aufsuchen. Da die α -Truxillsäure selbst sich nicht glatt bromirt, sondern dabei viel indifferente Producte abspaltet, so wurde ihr Diäthylester als Ausgangspunkt gewählt. Aus den erhaltenen Resultaten folgt, dass das Brom bei der Substitution der Truxillsäure nicht in den Cyklobutanking, sondern in die beiden Benzolkerne gleichmässig tritt, und zwar in die para-Stellung zum Anknüpfungspunkte im Butanringe. Die Dibromtruxillsäure besitzt demnach die Constitution:

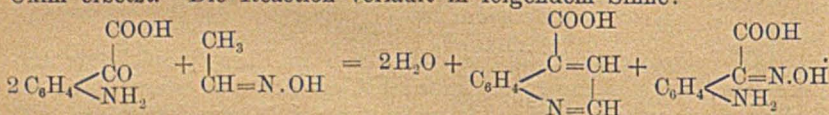
(D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2931.) β **Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäure und ihren Derivaten.**

Von W. Pfitzinger.

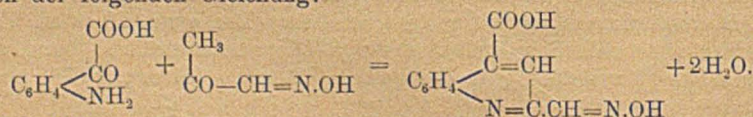
Vor einigen Jahren theilte Verf. ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Abkömmlingen der Cinchoninsäure aus Isatinsäure mit. Damals war es aber dem Verf. nicht gelungen, jene Säure selbst, welche



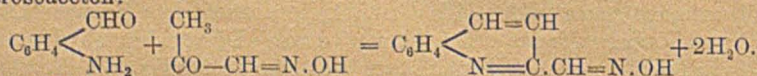
hätte entstehen müssen, zu erhalten. Dies hatte seinen Grund in der grossen Empfindlichkeit des Acetaldehyds gegen starke Alkalilauge, deren Verwendung zum Gelingen der Reaction unbedingt nothwendig gewesen wäre. Wie Verf. jetzt gefunden hat, erfolgt die Synthese der Cinchoninsäure äusserst leicht, wenn man den Acetaldehyd durch sein Oxim ersetzt. Die Reaction verläuft in folgendem Sinne:



Sie soll auf die Oxime anderer Aldehyde und deren Abkömmlinge übertragen werden. Lässt man eine stark alkalische Lösung von Isatinsäure, welche mit Isonitrosoacetat versetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich das Oxim der α -Aldehydcinchoninsäure nach der folgenden Gleichung:



Wie die Isatinsäure reagirt auch der o -Amidobenzaldehyd mit Isonitrosoacetat:



Diese Reactionen werden vom Verf. weiter untersucht. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 263.) δ

Ueber die Anlagerung von schwefliger Säure an Conchinin.

Von Wilhelm Koenigs und Hans Schoenewald.

Lässt man Conchinin in gesättigter wässriger schwefliger Säure mehrere Wochen stehen, so bilden sich grössere Mengen einer krystallisirten Sulfosäure; es entsteht durch Anlagerung von schwefliger Säure an das Conchinin eine einbasische Sulfosäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7$, welche mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Das Ammoniumsalz und die gut krystallisirenden halogenwasserstoffsaurer Salze sind wasserfrei. Durch Chromsäure wird die Sulfosäure $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7$ in verdünnter schwefelsaurer Lösung zu Chininsäure (p -Methoxychinolin- γ -carbonsäure) oxydirt. Sie enthält also die schwefelhaltigen Gruppen an dem mit dem p -Methoxychinolinrest verknüpften Atomcomplexe. Die Sulfosäure

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7$ entsteht aus dem Conchinin, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$, durch Addition von 1 Mol. H_2SO_3 und von SO_2 . Die Sulfosäure scheint eine gesättigte Verbindung zu sein, da sie rauchende Jodwasserstoffsäure nicht addirt und mit Bromwasser kein Additions-, sondern nur ein Monobromsubstitutionsproduct zu bilden scheint. Allerdings wird Permanganat in eiskalter, verdünnter schwefelsaurer Lösung sofort entfärbt. Die dabei entstehende neue Sulfosäure, welche noch näherer Untersuchung bedarf, enthält noch 2 Atome Schwefel und ist nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zusammengesetzt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2980.) β

Ueber die Acetylrirung der Cochenillesäure. Von C. Liebermann und S. Lindenbaum. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2910.)

Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe (II). Von C. Liebermann und S. Lindenbaum. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2919.)

Ueber einige Derivate der α, α' -Dichlorisonicotinsäure. Von K. Bittner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2933.)

Beiträge zur Kenntniss des Hämatins. [Vorläufige Mittheilung über die Constitution der Hämatinsäuren⁹⁾, über das β -Hämin und das Hämopyrrol.] Von William Küster. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2948.)

Ueber Isomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen. Von A. Hantzsch und W. Pohl. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2964.)

Ueber die Bildung von Pyrrolderivaten aus Isonitrosoketonen. Von L. Knorr und H. Lange. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2998.)

Notiz über das β -Methylmorphimethin. Von Ludwig Knorr und Samuel Smiles. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3009.)

Ueber ein viertes Methylmorphimethin. Von Ludwig Knorr und John Hawthorne. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3010.)

Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Von Adolf Baeyer und Victor Villiger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3013.)

Die Methylester der wahren Nitrosophenole und das o -Nitrosophenol. Von Adolf Baeyer und Eduard Knorr. Ueber diese Arbeit, wie auch über die vorhergehende, ist bereits in kurzen Zügen in der „Chemiker-Zeitung“ Mittheilung erfolgt¹⁰⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3034.)

Beitrag zum Studium der Aristole. Von H. Cousin. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 378.)

Ueber einige Doppel- und Dreifach-Thiocyanate. Von H. L. Wells. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 245.)

Ueber ein Säurederivat des Anilinomalonsäureäthylesters. Von R. S. Curtiss. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 315.)

Eigenschaften und Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther. Von E. Wedekind. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 836.)

4. Analytische Chemie.**Ueber den Nachweis von Arsen und Selen in Schwefel.**

Von Fred. W. Steel.

200 g der fein gepulverten Probe werden in einem Cylinder aus Filtrirpapier in einen 200 ccm fassenden Soxhlet'schen Fettextractionsapparat gebracht und in gewöhnlicher Weise durch frisch destillirten reinen Schwefelkohlenstoff extrahirt. Wenn die Extraction beendet ist (nach ca. 4 Std.), wird der Papiercylinder herausgenommen und der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen. Der Rückstand auf dem Papiere wird dann in ein Becherglas abgekratzt, 50 ccm starke Salpetersäure werden zugegeben und Alles zusammen erhitzt. Darauf setzt man 1 ccm starke Salzsäure zu, danach ein paar Minuten später etwa 5 ccm warmes Wasser. Der Inhalt des Becherglases wird gut umgerührt, durch ein kleines Filter in ein Reagensrohr filtrirt und das Filter 2 mal mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Nun giebt man zum Inhalte des Reagensrohres 20 ccm starke Salzsäure, 1 oder 2 ccm concentrirte Zinnchlorürlösung in Salzsäure und zuletzt 5 ccm starke Schwefelsäure. Man erwärmt gelinde, bedeckt das Rohr mit einem Uhrglase und lässt einige Stunden ruhig stehen (am besten über Nacht). Wenn Arsen — oder in Schwefelkohlenstoff unlösliches Selen — in dem zu prüfenden Schwefel zugegen ist, so setzt sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Die Lösung wird durch eine Asbestschicht filtrirt. Niederschlag und Asbest werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen bringt man beides in ein an dem einen Ende geschlossenes, schwer schmelzbares Glasrohr; das andere Ende wird dann dicht hinter dem Inhalte des Rohres ausgezogen. Man erhitzt auf Rothgluth, wodurch Arsen und Selen fortgehen. Das Selen tritt im Allgemeinen sowohl in der rothen, als auch in der schwarzen Modification auf. Der ausgezogene Theil des Rohres, welcher das Sublimat enthält, wird abgeschnitten und in ein anderes Glasrohr gebracht, welches in derselben Weise ausgezogen und erhitzt wird. Arsen und Selen oxydiren sich beim Erhitzen und verflüchtigen sich. Im ausgezogenen Theile des Rohres condensiren sich die Oxyde und etwas nicht oxydirtes Selen. Das Arsenigsäureanhydrid bildet einen Ring aus schönen glitzernden Krystallen. Das Selendioxyd bildet bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser farnähnliche Krystalle. (Chem. News 1902. 86, 135.) γ

⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 942.¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 939.

Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs.

Von G. Frerichs.

In der Literatur findet sich vielfach die Angabe, dass Tellurdioxyd und tellurige Säure durch Schwefeldioxyd zu metallischem Tellur reducirt werden, wodurch eine quantitative Bestimmung des Tellurs ermöglicht wird. Diese Literaturangaben sind nur bedingt richtig. Lässt man nämlich auf eine Lösung von telluriger Säure, welche ausserdem nur Schwefelsäure enthält, schweflige Säure einwirken, so tritt auch beim Erhitzen keine Reduction ein. Eine geringe Reduction findet statt, wenn die Lösung wenig Salzsäure enthält, und vollständig wird die Reduction erst, wenn die Lösung der tellurigen Säure mindestens mit der Hälfte bis der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt wird; aber auch dann ist noch mehrstündiges Erhitzen unter Einleiten von schwefeliger Säure erforderlich. Verf. versuchte, die tellurige Säure durch Jodwasserstoffsäure zu reduciren, wie von A. Peirce¹¹⁾ für die Reduction der selenigen Säure vorgeschlagen wurde. Diese Versuche schlugen jedoch vollständig fehl. Eine ganz eigenthümliche Erscheinung trat aber ein, als zu der jodkaliumhaltigen Lösung wässrige schweflige Säure und umgekehrt zu der schweflige Säure enthaltenden Lösung Jodkalium hinzugefügt wurde. Das gesammte Tellur schied sich schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan als schwarzer flockiger Niederschlag ab, und es gelang durch die gleichzeitige Anwendung von schwefeliger Säure und Jodkalium leicht, das Tellur quantitativ zu bestimmen. Um das ausgeschiedene Tellur leichter abfiltriren und auswaschen zu können, erwies es sich als vortheilhaft, die Fällung in der Siedehitze vorzunehmen, obgleich sie bei gewöhnlicher Temperatur auch quantitativ verläuft. Das ausgeschiedene Tellur wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, erst mit schweflige Säure enthaltendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 100—105° getrocknet. Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt auch Bromwasserstoff bei gleichzeitiger Anwendung von schwefeliger Säure auf eine Lösung von Tellurdioxyd ein. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 261.)

Ueber Phosphorsäurebestimmung in Wiborghphosphat.

Von Mats Weibull.

Während bei der Analyse von Thomasphosphat die Molybdänsäuremethode und die directe Fällung mit Magnesiamixtur nach der Citratmethode übereinstimmende Resultate geben, wurden im Wiborghphosphate nach der Citratmethode viel zu hohe Werthe erhalten. Eine Probe solchen Phosphates mit 22,4 Proc. Gesammtphosphorsäure, wovon 21,30 Proc., nach der Molybdänmethode bestimmt, citronensäurelöslich waren, zeigte durch directe Fällung nach der Citratmethode einen Gehalt von 29,08—28,92 Proc. citronensäurelöslicher P₂O₅. Die Ursache hierzu wurde in einer bedeutenden Verunreinigung des Magnesiumphosphates mit ausgeschiedener Kieselsäure gefunden. Dieses Verhalten wiederholte sich stets in demselben Grade, wenn die directe Fällung bei der citronensauren Lösung eines Wiborghphosphates vorgenommen wurde, während es bei einer ähnlichen Lösung eines Thomasphosphates von gleich grossem Kieselsäuregehalte nicht stattfand. Dass die unter ähnlichen Verhältnissen dargestellten Lösungen der beiden Phosphatsorten in Citronensäure sich in so verschiedener Weise verhalten, konnte nur darin liegen, dass die Lösung des Thomasphosphates sehr eisenreich ist, während das Wiborghphosphat eine fast eisenfreie Lösung giebt. Es wurde nämlich nachgewiesen, dass, wenn man eine verhältnissmässig starke Kieselsäurelösung nach Zusatz von etwas Citronensäure mit Ammoniak versetzt, die Kieselsäure in Lösung gehalten wird, falls man erst eine passende Menge von Eisen- oder Aluminiumsalz hinzugefügt hat. Die directe Fällung des Magnesiumphosphates nach der Citratmethode giebt also auch bei dem Wiborghphosphate richtige Werthe, wenn man vor (oder unmittelbar nach) dem Zusatz der Magnesiamixtur zu jeder Portion 1 ccm einer 20-proc. Eisenchloridlösung (d. i. 0,1 g Fe pro 0,5 g Substanz) hinzufügt. In derselben Weise ist auch bei der Phosphorsäurebestimmung mittels directer Ausfällung aus Lösungen anderer eisenarmer, aber kieselsäurereicher Phosphate, wie z. B. des sogen. Woltersphosphates zu verfahren. Auch bei der Analyse solcher Thomasphosphate, die so kieselsäurereiche Lösungen geben, dass die gewöhnliche directe Fällungsmethode sich nicht anwenden lässt, wäre wahrscheinlich ein Zusatz von Eisenchlorid am Platze. (Svensk kemisk Tidsskrift 1902. 14, 135.)

Ueber die Analyse der Lithopone.

Von Ch. Coffignier.

Seit der Veröffentlichung der ersten Mittheilung über die Analyse der Lithopone hat Verf. mehrere Proben von dieser untersucht und nach seiner Analysenmethode annehmbare Resultate erhalten.¹²⁾ Verf. hat aber auch Proben von Lithopone analysirt, welche abweichende Resultate ergaben. Lithopone wird dargestellt, indem man eine Lösung von Zinksulfat mit einer Lösung von Baryumsulfid fällt. Der erhaltene Niederschlag enthält Zinkoxydsulfhydrat, Zinkoxydhydrat und Baryumsulfat. Wasser giebt bei seiner Einwirkung auf das durch Reduction des Sulfates erhaltene Baryumsulfid ein Baryumoxysulfhydrat und Baryumhydroxyd.

Glühen des Niederschlages setzt das Oxysulfhydrat in das Sulfid und das Oxydhydrat in das Oxyd um, daher ist die käufliche Lithopone ein Gemisch aus Zinksulfid, Zinkoxyd und Baryumsulfat. Als höchst wahrscheinlich nimmt nun Verf. an, dass diejenigen Proben von Lithopone abweichende Resultate ergeben, welche nicht genügend geglüht worden sind. Rechnet man aber das in schwacher Essigsäure lösliche Zink als $Zn < \frac{SH}{OH}$ anstatt als ZnO, so stimmt die Analyse genügend. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 943.)

Methode zur Bestimmung von Kalk und Magnesia im Harn.

Von L. de Jager.

Es wird in je 10 ccm die Acidität mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein bestimmt im Harn für sich (Ac₁), nach Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium (Ac₂) und nach weiterem Zusatz von Natriumoxalat (Ac₃). Nach einer Berechnung, die sich in Kürze nicht wiedergeben lässt, ergibt sich daraus und ferner für die Magnesia aus der Kenntniss des Phosphorsäuregehaltes:

$$CaO = 28 \times 3 \times (Ac_1 - Ac_3)$$

$$MgO = 20 \times 3 \times \left(\frac{P_2O_5}{71} - Ac_2 + Ac_3 \right)$$

(Centralbl. med. Wissensch. 1902. 40, 641.)

Ueber die Bestimmung der Harnacidität durch Kalksaccharat.

Von J. de Girard und J. Vires.

Vor einigen Jahren hat Joulié¹³⁾ eine neue Methode zur Bestimmung der Harnacidität vorgeschlagen, die auf der Sättigung der freien Säuren und der sauren Phosphate durch Kalksaccharat beruht. Die Verf. haben nun, weil sie nach dieser Methode nicht genaue Resultate erhielten, nach einander die Wirkung von Kalksaccharat auf Monoalkaliphosphate studirt und dadurch festgestellt, dass das Kalksaccharat nicht zur Bestimmung der Acidität eines Monometallphosphates dienen kann, da die Reaction zunächst unvollständig ist und ferner je nach der Natur des Metalles verschieden verläuft bei gleicher Phosphorsäuremenge. Die Harnacidität aber hängt nun hauptsächlich von den Monometallphosphaten ab. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 892.)

Zum Nachweis der Harn-Pentose.

Von E. Kraft.

Man prüft mit dem Bial'schen Pentosen-Reagens (Orcin-Salzsäure 1 : 5000 mit 25—30 Tropfen Eisensenchloridlösung) am besten folgendermassen: Man kocht etwa 5 ccm Reagens kräftig auf im Reagensglase, setzt dann sofort einige ccm des betr. Harns hinzu und mischt durch schwaches Schütteln. Pentosehaltiger Harn wird grün gefärbt. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 826.)

Ueber eine Methode der Alkoholbestimmung. Von P. Hasse. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 846.)

Die Fällung des Ammoniumvanadates durch Ammoniumchlorid. Von F. A. Gooch und R. D. Gilbert. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 32, 174.)

Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Chlorammonium. Von Arthur Rosenheim. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 32, 181.)

Mittheilung über Cement-Analyse. Von R. F. Young und B. F. Baker. (Chem. News 1902. 86, 148.)

Ueber eine neue Methode der organischen Analyse. Von Paul Thibault und A. Ch. Vournasos. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 895.)

Ueber die Bestimmung von Alkohol in sehr verdünnten Lösungen. Von G. Argenson. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 1000.)

Photometrische Bestimmung des Eisens. Von J. I. D. Hinds und M. L. Cullum. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 848.)

Ueber die Bestimmung von Schwefel in Kohlen. Von Ch. W. Stoddart. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 852.)

Ueber Titriren mit Phenolphthalein in alkoholischer Lösung. Von R. Hirsch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2874.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Zusammensetzung und die Beschaffenheit des Butterfettes aus der Milch einzelner Kühe.

Von P. Behrend und H. Wolfs.

Aus den Untersuchungen der Verf., welche sich auf Butter erstreckten, die aus der Milch von Kühen verschiedener Rassen gewonnen wurde, ist Folgendes hervorzuheben: Bezüglich des Schmelzpunktes, welcher zwischen 31,8 und 39,8° schwankte, konnten durchgreifende Unterschiede weder bei Butter beobachtet werden, welche aus Abend- und Frühmilch hergestellt war, noch bei Butter, die von Kühen stammte, welche Winter- oder Grünfütter erhalten hatten. Ganz auffallend ist dagegen der Einfluss des Futters auf die Refractometerzahl. Während Butter bei Winterfütterung Refractometerzahlen von 40,4—41,4 (bei 40° C.) zeigte, stiegen diese bei dem Uebergange zur Grünfütterung auf 42,3—45,0. Umgekehrt fand wieder eine Abnahme der Refractometerzahlen statt, wenn man von der Grünfütterung zur Winterfütterung zurückkehrte. Auffallend sind auch die in einer Versuchsreihe beobachteten hohen Refractometerzahlen, welche in 19 von 22 Fällen

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 1896. 12, 409.¹²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 229.¹³⁾ Compt. rend. 1897. 125, 1129; Chem.-Ztg. 1898. 22, 12.

über 44,2 (bei 40° C.) lagen. Die Meissl'sche Zahl der Butter scheint von der Fütterung nur wenig beeinflusst zu werden, denn die Abnahmen bei dem Uebergange von der Winterfütterung zur Grünfütterung sind meist nicht sehr hoch, und in einigen Fällen wurden sogar bei Grünfütterung höhere Meissl'sche Zahlen erhalten. Dagegen kann die Meissl'sche Zahl von Butter, welche aus Morgen- und Abendmilch gewonnen wird, sehr verschieden sein. So zeigte in 14 unter 18 Versuchen die Morgenmilchbutter eine höhere Meissl'sche Zahl als die Butter aus Abendmilch. Wie schon früher andere Autoren, so hat auch Verf. ausserordentlich niedrige Meissl'sche Zahlen beobachtet. So wurden bei einer Versuchsreihe mit Butter von Kühen verschiedener Rassen Meissl'sche Zahlen von 18,5—25,9 erhalten. Es scheint daher die Annahme Siegfeld's richtig zu sein, nach welchem Meissl'sche Zahlen unter 24 zu gewissen Jahreszeiten keine Ausnahme, sondern die Regel bilden. Die Jodzahl wurde in verschiedenen, aus Abendmilch bereiteten Butterfetten höher gefunden, als bei der Morgenmilchbutter; es hatte demnach die Bildung der ungesättigten Säuren über Nacht abgenommen. In ganz beträchtlicher Weise tritt jedoch der Einfluss der Fütterung auf die Jodzahl des Butterfettes hervor; so stiegen die Jodzahlen, welche bei der Winterfütterung 20,6—26,0 betragen, bei dem Uebergange zur Grünfütterung auf 31,5—40,1. Umgekehrt tritt bei dem Uebergange zur Grünfütterung ein Sinken der Köttstorfer'schen Zahl ein. Während bei der Winterfütterung Verseifungszahlen von 231,1 bis 234,4 beobachtet wurden, zeigte das aus der Milch derselben Thiere gewonnene Butterfett bei der Grünfütterung Verseifungszahlen von 218,4 bis 228,5. Nach obigen Untersuchungsergebnissen findet mit steigendem Schmelzpunkte und steigender Refractometerzahl eines Butterfettes eine Abnahme der Meissl'schen Zahl statt, während die Jodzahl mit der Refractometerzahl steigt. Die Verseifungszahl nimmt mit steigender Refractometerzahl ab, während die Meissl'sche Zahl mit der Verseifungszahl steigt. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 689.)

Durch die sich mit jeder neuen Arbeit vermehrenden Mittheilungen über abnorm niedrige Meissl'sche Zahlen dürfte die Beurtheilung einer Butter immer schwieriger werden und ohne Stallprobe kaum noch eine Beanstandung erfolgen. Merkwürdigerweise trifft man in der Praxis so äusserst selten Butter mit so abnorm niedrigen Meissl'schen Zahlen an, trotzdem vielfach Butter von sogen. kleinen Bauern auf den Markt gelangt. Es würde sich daher empfehlen, dass auch die Herren Kollegen ihre Erfahrungen über Butter mittheilen würden. st

Ueber die Trennung der Butter von der Margarine, sowie von fremden Fetten und Oelen.

Von Camille Deguide.

Bringt man Butter in ein Gefäss, welches abgerahmte Milch enthält, und erhöht allmählich unter Schütteln die Temperatur, so ist in einem gewissen Augenblicke, wenn das Thermometer 37,5° C. anzeigt, die Butter vollkommen emulgirt. Führt man dagegen denselben Versuch mit Margarine aus, so bleiben die Fettkügelchen sehr gross und fliessen durch Schütteln in einander; selbst bei höherer Temperatur findet keine Emulgirung statt. Auf diesem Verhalten der Butter und der Margarine beruht die vom Verf. vorgeschlagene Methode zur Trennung der beiden Substanzen. Andere Fette verhalten sich ebenso wie die Margarine. (*Journ. Pharm. Chim.* 1902. 6. Sér. 16, 372.)

Bestimmung der Borsäure in Margarine.

Von A. Beythien.

In Margarine, sowie in anderen Fetten lässt sich Borsäure unter Umgehung des lästigen Veraschens in folgender Weise quantitativ bestimmen: 50—100 g Fett werden in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben mit 50 g heissem Wasser kräftig geschüttelt. Sobald theilweise Trennung der beiden Schichten eingetreten ist, filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit durch ein trockenes Filter und titirt einen aliquoten Theil des Filtrates nach erfolgter Abkühlung mit $\frac{1}{10}$ -Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein; alsdann setzt man 25 ccm Glycerin hinzu und beendet die Titration mit $\frac{1}{10}$ -Lauge. Gleichzeitig wird der Titer der Lauge mit einer Borsäurelösung von bekanntem Gehalte ermittelt. Um den Fehler, welcher bei der Titration durch den Wassergehalt der Margarine entsteht, auszugleichen, führt man entweder eine Wasserbestimmung in der Margarine aus, oder man legt bei der Berechnung der Borsäure einen mittleren Wassergehalt der Margarine von 10 Proc. zu Grunde, d. h. bei Verwendung von 50 g Margarine und 40 ccm Filtrat zur Titration ist das Resultat auf 55 ccm statt der zum Ausschütteln verwendeten 50 ccm Wasser umzurechnen. Der Fehler, welcher bei dieser Berechnung entsteht, ist bei dem geringen Borsäuregehalte der Margarine, welcher gewöhnlich nur ca. 0,1 Proc. beträgt, ohne jede praktische Bedeutung. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 764.) st

Ueber Backapparate und Mehlintersuchungen.

Von Hans Stein.

Verf. weist auf die mancherlei Fehlerquellen hin, die den jetzt meist gebräuchlichen Backapparaten anhaften und so die Versuche zur Werthbestimmung von Mehlen als nicht genügend begründet erscheinen lassen. Um über den Werth der vielen Backapparate zu einem unumstösslich richtigen Urtheile zu gelangen, empfiehlt Verf., eine Commission zu bilden, deren Vorsitz einer Autorität auf dem Gebiete der Mehlintersuchung, etwa Prof. Wittmack, zu übertragen wäre. Die Commission entscheidet dann auf Grund von Backversuchen, die mit mehreren,

genau in gleicher Weise hergestellten Mehlen von den Interessenten anzustellen sind, über den Werth bzw. die Genauigkeit der angewendeten Backapparate. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus *Allgem. Deutsch. Mühlen-Ztg.*) c

Zusammensetzung und Untersuchung von Stärkesirupen.

Von M. Hönig.

Der unter dem Namen „Gallisin“ bekannte unvergärbare Rückstand des käuflichen Stärkezuckers und Stärkesirupes besteht nach den Untersuchungen des Verf. weder aus einem einheitlichen Körper, noch im Wesentlichen aus Isomaltose, sondern muss als ein Gemenge von mehreren Kohlenhydraten (Dextrinen) aufgefasst werden, von welchen drei durch fractionirte Fällung von einander getrennt werden können. Versetzt man eine conc. wässrige Lösung des Dextringemisches mit höchstens dem 5-fachen Volumen 90-proc. Alkohols, so fällt ein Dextrin aus, welches durch Jodjodkaliumlösung stark roth-braun gefärbt wird, und das seinem optischen Drehungsvermögen und Kupferreduktionsvermögen nach dem Erythroextrin entspricht. Dampft man das alkoholische Filtrat der ersten Fällung im Vacuum ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung mit der 10-fachen Menge 95-proc. Alkohols, so fällt ein Niederschlag aus, welcher nach seinem Verhalten gegen Jodjodkaliumlösung, Fehling'sche Lösung, sowie nach seinem optischen Drehungsvermögen Achrodextrin sein muss. Statt diese Dextrine mittels Alkohols von Dextrose zu trennen, kann man zu diesem Zwecke auch vortheilhaft Barytwasser anwenden. Um das dritte Dextrin, welches sich neben Dextrose in dem alkoholischen Filtrate der Achrodextrinfällung vorfindet, zu gewinnen, wird die von dem Alkohol befreite, auf etwa 8 Proc. gebrachte Lösung der Gährung mit Presshefe unterworfen. Die vergohrene und filtrirte Flüssigkeit concentrirt man im Vacuum, behandelt den Rückstand hierauf noch einmal mit Alkohol, um allenfalls noch vorhandene fällbare Dextrine abzuscheiden, und dampft das Filtrat im Vacuum ein. Das auf diese Weise erhaltene Dextrin bildet eine sirupartige Masse, welche kein charakteristisches Osazon liefert, die jedoch schon nach 1-stündigem Erhitzen mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. vollständig in Dextrose umgewandelt wird. Das optische Drehungsvermögen des in Alkohol löslichen Dextrins schwankt zwischen 78,4 und 82,3°; das Kupferreduktionsvermögen beträgt etwa $\frac{1}{10}$ des Reduktionsvermögens der Dextrose. Wahrscheinlich ist dieses Dextrin durch Reversion aus Dextrose entstanden. Für die Untersuchung des Stärkesirupes, bei welchem das Kupferreduktionsvermögen maassanalytisch nach Soxhlet ermittelt wird, empfiehlt Verf. nachstehende Arbeitsweise: 10 g Substanz werden auf 500 ccm gebracht. In 50 ccm der Lösung bestimmt man die Trockensubstanz durch Eindampfen und 4-stündiges Trocknen im Vacuum bei 100°. In dem Trockenrückstande wird die Asche in bekannter Weise ermittelt. Weitere 50 ccm der 2-proc. Lösung verdünnt man auf 100 ccm und bestimmt das Kupferreduktionsvermögen. Zur Ermittlung des Reduktionsvermögens der in Alkohol löslichen Bestandtheile des Stärkesirupes werden 100 ccm einer 4-proc. Siruplösung in einem 200 ccm-Messkolben mit 50 ccm kalt gesättigtem Barytwasser und so viel 95-proc. Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Abkühlen 200 ccm beträgt. Man filtrirt hierauf durch ein Faltenfilter, scheidet aus 150 ccm des Filtrates den Baryumüberschuss mit Schwefelsäure ab, neutralisirt und verwendet die auf 200 ccm aufgefüllte Lösung zur Bestimmung des Kupferreduktionsvermögens. Um den Zuckergehalt des Stärkesirupes nach erfolgter Dextrinverzuckerung zu ermitteln, werden 100 ccm der 2-proc. Siruplösung in bekannter Weise mit 10 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 3 Std. im kochenden Wasserbade erhitzt; alsdann neutralisirt man und bestimmt in der auf 200 ccm gebrachten Lösung das Kupferreduktionsvermögen. Zur Bestimmung des Zuckergehaltes des von den in Alkohol unlöslichen Dextrinen befreiten, hydrolysirten Stärkesirupes versetzt man, wie oben beschrieben ist, 100 ccm der 4-proc. Lösung mit Barytwasser und Alkohol und füllt auf 200 ccm auf; 150 ccm des Filtrates werden nach Abscheidung des überschüssigen Baryums mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 1 Std. im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt und auf 200 ccm gebracht. Diese Flüssigkeit dient zur Bestimmung des Zuckergehaltes. Subtrahirt man den nach dem letzten Verfahren ermittelten Zuckergehalt von dem Zucker, welcher in dem ursprünglichen Stärkesirup nach erfolgter Dextrinverzuckerung gefunden wurde, so ergibt die Differenz nach Multiplication mit 0,9 die in Alkohol unlöslichen Dextrine. Aus der Differenz der organischen Substanz und der ermittelten durch Alkohol fällbaren Dextrine findet man die Summe von Dextrose und alkohollöslichem Dextrin. Das letztere, sowie die Dextrose lassen sich mittels einer Gleichung berechnen. In 5 in obiger Weise untersuchten Stärkesirupen betrug die Trockensubstanz 76,78—85,76 Proc., der Aschengehalt 0,14—0,32 Proc., die Dextrose 30,11—49,38 Proc., das alkohollösliche Dextrin 21,68—23,0 Proc., während die durch Alkohol fällbaren Dextrine zwischen 12,19 und 26,43 Proc. schwankten. Da die in Alkohol unlöslichen Dextrine noch ein beträchtliches Reduktionsvermögen Fehling'scher Lösung gegenüber zeigen, so muss bei der directen Zuckerbestimmung im Stärkesirup das Resultat zu hoch (und zwar um rund 6 Proc.) ausfallen. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 641.) st

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Einwirkung von stark verdünnter Kaliumjodidlösung auf Agricultur-Pflanzen.

Von S. Suzuki.

Da als allgemein das Vorkommen von Jod in landwirthschaftlichen Producten angenommen werden muss und folglich auch das Vorkommen von Spuren Jod in jedem Boden, so beobachtete Verf. die Wirkung einer kleinen Erhöhung der ursprünglich im Boden vorkommenden Spuren von Jod, da giftige Verbindungen ja in sehr starker Verdünnung oft Reizwirkung (nach Hüppe's biologischem Gesetze) hervorrufen können. Verf. hat deshalb die Cultur der Erbse (*Pisum*) unter dem Einflusse kleiner Beigaben von Kaliumjodid versucht. Die Versuche zeigen zweifellos, dass eine Reizwirkung durch das Jodid stattgefunden hat, indem das Gewicht der Samen und das Gewicht des Strohes bei den mit Kaliumjodid behandelten Pflanzen grösser war als bei den Controlpflanzen. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University 1902. 5, 199.)

Ueber die giftige Wirkung von Kaliumferrocyanid auf Pflanzen.

Von S. Suzuki.

Die Beobachtung Knop's, dass chlorotische Pflanzen nicht nur durch Ferrisalze, sondern auch durch Kaliumferrocyanid grün werden, veranlasste den Verf. zu untersuchen, ob das Eisen in letzterer Form nicht bei Wasserculturen mit Vortheil verwendet werden könnte, da das Eisen seine Löslichkeit in Gegenwart von Phosphaten beibehalten würde, wodurch seine Absorption erleichtert werden dürfte. Knop¹⁴⁾ hatte indessen nicht nur eine nützliche, sondern auch eine schädliche Wirkung beobachtet, welche sich in einem Wachstumsstillstande zeigte, wenn er das Kaliumferrocyanid in einer Verdünnung von 0,1 Prom. anwandte. Verf. hat nun bei seinen Versuchen mit Gerstenkeimlingen in Lösungen von 3 Prom. (wasserfreiem) Calciumnitrat, 1 Prom. Kaliumnitrat, 1,5 Prom. Magnesiumsulfat (kryst.) und 1 Prom. Monokaliumphosphat, welchen 0,02 Prom. Ferriphosphat bzw. 0,01 Prom. Kaliumferrocyanid und in einem Falle noch 0,6 Prom. Ammoniumsulfat zugesetzt waren, beobachtet, dass Ammoniumferrocyanid, das sich in der letzteren Lösung wahrscheinlich gebildet hat, noch giftiger wirkt als Kaliumferrocyanid. Die Versuche zeigen, dass Ferrocyanidverbindungen äusserst schädlich wirken, selbst bei der hohen Verdünnung von 0,01 Prom. Auch hat Verf. wie Knop die Bildung von etwas Berliner Blau an der Oberfläche der Wurzeln bemerkt. In Bezug auf die giftige Wirkung des Kaliumferrocyanids darf man annehmen, dass dieses Salz in den Pflanzen derart gespalten wird, dass Cyanwasserstoffsäure entsteht. Das Hauptergebniss der Versuche ist also folgendes: Kaliumferrocyanid ist, selbst in grosser Verdünnung, nicht geeignet als Eisenquelle für chlorophyllhaltige Pflanzen, da es die Pflanzen allmählich und selbst das Chlorophyll schädigt. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University 1902. 5, 203.)

Studien über die Denitrification. Von E. B. Voorhees. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 785.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ein neues Präparat der Acetylsalicylsäure.

Von E. Uhlfelder und L. Vanino.

Behandelt man Acetylsalicylsäure mit Phosphorchlorid, so gelangt man zum Acetylsalicylsäurechlorid. Von letzterem aus gelangten die Verf. zum Acetylsalicylsäureperoxyd, indem sie zu in Aceton gelöstem Chlorid eine Mischung von Wasserstoffsperoxyd und etwas Pyridin allmählich zusetzten. Das feste Peroxyd wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Es schmilzt bei 109—110°, mit Eisenchlorid giebt es keine violette Färbung. Die Verf. nehmen an, dass es erst im alkalischen Darne in seine Componenten gespalten wird; therapeutische Versuche werden angestellt. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 847.)

Tuberkulocidin Klebs und Tuberkulin Koch.

Von Ernst Klebs.

Verf. wendet sich dagegen, dass das von Prof. Edwin Klebs eingeführte Tuberkulocidin mit dem Koch'schen Tuberkulin verwechselt werde. Das Tuberkulocidin ist nach seiner Angabe ein chemisch unverändertes Selectionsproduct aus Culturen von Tuberkelbacillen, welches in concentrirtem Maasse die Autotoxine derselben, ferner Zymasen, sowie antitoxisch und immunisirend wirkende Bestandtheile enthält. Therapeutisch soll das Tuberkulocidin ein specifisches Heilmittel gegen Tuberkulose sein. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 837.)

Untersuchung über das Verbena-Oel von Grasse.

Von Eugène Theulier.

Das zu dieser Untersuchung vom Verf. benutzte ätherische Oel war durch Destillation der Blätter von *Verbena triphylla* L. (Verbenaceen) erhalten worden, die in der Umgegend von Grasse cultivirt wird. 180 kg frisches Kraut lieferten 130 g ätherisches Oel. Nach der Filtration zeigte dasselbe folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht bei 13° = 0,919; Drehungsvermögen — 16° 20'; Ester (als Linalylacetat) 11,20 Proc. Das Oel ist unlöslich in 80-gräd. Alkohol, löslich in

90-gräd. Alkohol. Die Farbe des Oeles ist ein schönes Hellgelb, sein Geruch erinnert an denjenigen des Lemongrassöles, ist aber weniger stark. Das Oel besitzt einen geringen Gehalt an Aldehyd, nämlich 20,80 Proc., ist durch die Anwesenheit eines bei 62,5° schmelzenden Stearoptens ausgezeichnet und enthält als Hauptbestandtheile *l*-Limonen, Geraniol und ein Sesquiterpen. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1902. 5, 324.)

Ueber das bittere Fenchelöl.

Von E. Tardy.

Nachdem Verf. das ätherische Oel aus dem cultivirten französischen bitteren Fenchel studirt hat¹⁵⁾, veröffentlicht er nunmehr die Analyse eines bitteren Fenchelöles aus Algier und eines solchen aus Galizien. Das algerische Oel ist bernsteinfarben und terpenartig, camphorähnlich riechend. Bei 0° ist das spec. Gew. 0,991; $\alpha_D = +62,16^\circ$ (10 cm). Es wurden dieselben Bestandtheile wie im französischen Oele nachgewiesen. 10 kg Oel ergaben: bei 155—158° *d*-Pinen, $\alpha_D = +28^\circ$. Die sehr reichlichen Antheile bei 170—180°, welche zum grösseren Theile bei 175—177° übergehen, bestehen aus Phellandren. Aus den Antheilen bei 190—195° konnte Verf. durch Krystallisation 950 g bei +7° schmelzendes Fenon gewinnen vom spec. Gew. 0,962 und $\alpha_D = +59^\circ 40'$. Bei 212—215° hat Verf. ca. 1 kg Estragol erhalten, bei 220—232° schliesslich verhältnissmässig wenig Anethol. Das Oel enthält keine Aldehyde. Oberhalb 230° wurde die fractionirte Destillation unter 3 cm Druck ausgeführt; sie lieferte bei 175—180° ein *l*-Sesquiterpen, $\alpha_D = -2^\circ 40'$, bei 215° ein *d*-Diterpen, $\alpha_D = +10^\circ 20'$. Die Antheile bei 180—195°, welche im Polarimeter inactiv sind, geben Krystalle, welche durch Umkrystallisation aus Aether voluminöse Prismen vom Schmp. 140° lieferten. Wahrscheinlich gehören diese dem Thymohydrochinon, $C_{10}H_{12}(OH)_2$ an, welches bei 145° schmilzt und bei 290° siedet. Das bittere Fenchelöl aus Galizien war fast farblos und roch camphorartig; es giebt einige Krystalle bei —18° von $\alpha_D = +39^\circ 52'$. Aldehyde und Säuren waren in dem Oele nicht nachzuweisen. Verf. hat aus demselben gewonnen: 1. einen rechtsdrehenden Terebenthenkohlenwasserstoff, $\alpha_D = +38^\circ 20'$; 2. einen rechtsdrehenden Terpilenkohlenwasserstoff (Phellandren), $\alpha_D = +31^\circ 20'$; 3. *d*-Fenon in bedeutender Menge; 4. Estragol in sehr geringer Menge; 5. Anethol in verhältnissmässig kleiner Menge. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 994.)

Folia Digitalis. Von M. Thelemann. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 745.)

Untersuchung über den Zibeth. Von Alexandre Hébert. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 997.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber das Assimilationsproduct der Dictyotaceen.

Von F. W. T. Hunger.

In den Assimilationszellen von Dictyota (einer braunen Meeresalge) zeigen sich Inhaltkörper von glykosidartiger Zusammensetzung. Sie stellen ein Polysaccharid dar, das durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen Fehling'sche Lösung stark reducirenden Stoff abspaltet. Dieser wird durch Myrosin angegriffen. Zeitweilig dürften sie wohl Phloroglykoside darstellen, was aus ihrer Phloroglucinreaction zu folgen scheint. Ausserdem enthalten sie Gerbstoff, wie aus der Schwärzung mit Osmiumsäure hervorgeht. Ferner haften den Chromatophoren kleinere Inhaltkörper an, die aus einem Monosaccharid bestehen und keinen Gerbstoffgehalt besitzen. (Pringsh. Jahrb. wissensch. Botanik 1902. 38, 70.)

Der Einfluss

des Substrates auf die anaerobe Atmung der Schimmelpilze.

Von S. Kostytschew.

Verf. tritt in seiner Mittheilung der herrschenden, durch Diakonow veranlassten Anschauung entgegen, dass die intramoleculare Atmung ganz identisch sei mit der alkoholischen Gährung der Hefepilze. Dass aber die Frage über die intramoleculare Atmung noch nicht abgeschlossen ist, geht aus dem von Palladin nachgewiesenen und von Detmer bestätigten Zerfall der Eiweissstoffe und der Bildung von Amidinen und Amidosäuren in einem sauerstofffreien Medium hervor. Das sind unzweifelhafte Lebenserscheinungen, welche auch bei Abwesenheit von Kohlenhydraten erfolgen. Diese Beobachtungen sind nach dem Verf. nicht gut mit der herrschenden Theorie über intramoleculare Atmung vereinbar. Verf. untersuchte *Aspergillus niger* und *Mucor stolonifer*, die den Vorzug haben, sich auf Kosten der verschiedensten organischen Verbindungen zu entwickeln und zu atmen, ohne dabei irgend Vorrathsmaterial zu enthalten. Ohne auf die interessante Versuchsanstellung näher einzugehen, sei nur Folgendes aus den Resultaten des Verf. hervorgehoben: Die intramoleculare Atmung kann auf Kosten verschiedenartiger organischer Substanzen (weinsaures Ammonium, Pepton, Chinasäure etc.) stattfinden, ist also mit der gewöhnlichen alkoholischen Gährung nicht identisch; dieselbe ist sogar bei der Zuckerernährung nicht immer mit ihr identisch, da in diesem Falle bei *Aspergillus niger* ein bedeutender Theil der ausgeschiedenen Kohlensäure durch Oxalsäure ersetzt werden kann. Die Anwesenheit von Zinksalzen verstärkt die Bildung von Oxalsäure in letzterem Falle. (D. bot. Ges. Ber. 1902. 20, 327.)

¹⁴⁾ Jahrb. Agric.-Chem. 1869, 268; 1884, 140.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1897. 21, 537; Bull. Soc. Chim. 1897. 3. Sér. 17, 660.

Die Oxydasen und Peroxydasen in der Cocosmilch.

Von F. W. T. Hunger.

Verf. zeigt, dass der Nachweis von Peroxydase (Leptomin) in der Cocosmilch mit Guajakharzlösung allein darum nicht gelingt, weil die Reaction durch Anwesenheit reducirender Körper verhindert wird. Sie tritt daher ein bei Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd. Fällt man die oxydierenden Enzyme mittels Alkohols aus und löst sie nachher wieder in Wasser, so zeigen sie die Oxydase-Reaction. In einem bestimmten Stadium zeigte Cocosmilch starke Blaufärbung mit Guajaklösung allein, es ist in diesem Falle kein Zucker vorhanden. Es folgt, dass die Milch neben den Peroxydasen auch Oxydasen enthält. (*Bull. de l'institut botanique de Buitenzorg 1901. 8, 35.*)

Weitere Studien über die Fällung des Caseins durch Lab und Lactoserum. II. Mittheilung.

Von Paul Theodor Müller.

Verf. versuchte vergeblich, durch Immunisirung mit peptischen und tryptischen Spaltungsproducten des Caseins ein das Casein fällendes Immunserum zu gewinnen. Auch gegenüber den verwendeten Caseinpräparaten zeigte das Serum der behandelten Thiere keine bemerkenswerthe präcipitirende Fähigkeit. Dagegen bewirkte Injection von Lab-Paracasein und von Jodcasein die Bildung von Präcipitinen, welche Casein fällten. Nur das Präcipitin des Paracaseinserums wird von Paracasein gebunden, es muss also von dem des Lactoserums verschieden sein. Früher war schon gezeigt worden, dass das Lactopräcipitin in die Globulinfraction eingeht; es wird nun weiter verfolgt und speciell in der Euglobulinfraction vorgefunden. Aus dieser scheinen durch Erhitzen Substanzen hervorzugehen, welche die Lactoserumfällung zu hemmen vermögen. Weder aus Pseudoglobulin, noch aus dem Albumin werden derartige Substanzen gebildet. Die in normalem Kaninchenserum nach dem Erhitzen vorkommenden Hemmsubstanzen können sowohl durch verdünnte Essigsäure, als auch durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat gefällt werden. Die Fähigkeit des Normalserums zur Bildung solcher Substanzen wird durch Trypsinverdauung binnen kurzer Zeit aufgehoben. Es liess sich zeigen, dass die Hemmwirkung des erhitzten Normalserums die Abspaltung von Molkeneiweiss aus dem Casein durch Labferment nicht hindert, dass sie vielmehr nur darauf beruht, dass das entstandene Paracasein trotz der Anwesenheit von Kalksalzen in Lösung gehalten wird. (*Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 521.*) *sp*

Ueber Lab und Antilab.

Von S. Korschun.

Nachdem die hemmende Wirkung des normalen Pferdeserums auf die Labgerinnung der Milch zuerst von Hammarsten beobachtet worden ist, suchte Verf. festzustellen, ob die labhemmende Wirkung des Pferdeserums auf einem Antilab beruht oder auf Kalkbindung. Er fand, dass die Wirkung des Pferdeserums mit der Veränderung der Kalkmenge des Serums in ihrem Wesen nichts zu thun hat, wie dies auch von Feld und Spiro angenommen wird. Es besteht eine directe Proportionalität zwischen den Quantitäten des Labes und denjenigen des Pferdeserums, welche zum Neutralisiren des Labes erforderlich sind. Wenn man einer Ziege grosse Mengen Pferdeserum subcutan injicirt, so bekommt ihr Blutserum eine specifische, gegen das Antilab gerichtete Wirkung, die auf der Anwesenheit des thermolabilen Anti-Antilabes beruht. Es ist mithin der unumstössliche Beweis erbracht, dass im Pferdeserum ein specifisches Antilab existirt, welches direct auf Lab in derselben Weise wie Antitoxin auf Toxin einwirkt. Im Blutserum des Pferdes existirt ausser dem specifischen Antilab ein Pferde-Antilab, das die Labwirkung aufhebt, wobei es bei Zimmertemperatur langsam, bei 37° aber bedeutend schneller und energischer wirkt. Diese Substanz unterscheidet sich vom Antilab dadurch, dass sie beim Kochen nicht vernichtet wird und verhältnissmässig leicht durch Thiermembranen dringt. Das im Laufe von 2 mal 24 Stunden dialysirte Pferdeserum ist frei von dem Pseudo-Antilab und neutralisirt das Lab nur in Folge der Anwesenheit des specifischen Antilabes. Diese Verbindung des Antilabes des Pferdeserums mit dem Lab ist schon nach 15 Minuten gegenseitiger Berührung bei Zimmertemperatur vollendet. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 141.*) *ω*

Die Nucleinsäure des Weizenembryos.

Von Th. B. Osborne und J. F. Harris.

Die Verf. haben die Nucleinsäure des Weizenembryos einem eingehenden Studium unterworfen, ihre Zersetzungsproducte und viele ihrer wichtigen Eigenschaften untersucht und Resultate erhalten, die erlauben, die wahrscheinliche Configuration ihrer Molekel festzulegen. Leider mussten die Untersuchungen vor dem gänzlichen Abschluss abgebrochen werden, doch haben die Verf. die bisher erhaltenen Resultate zusammengefasst. Danach enthält der Weizenembryo eine relativ beträchtliche Menge Nucleinsäure, für die der Name Triticonucleinsäure vorgeschlagen wird. Ungefähr 3,5 Proc. des käuflichen Mehles von Weizenembryonen, das in der vorliegenden Untersuchung gebraucht wurde, besteht aus Triticonucleinsäure. Beim Liegen erleidet das Mehl eine Veränderung, so dass die unveränderte Nucleinsäure aus ihm nur in geringen Mengen oder gar nicht mehr erhalten werden kann. Triticonucleinsäure hat die Eigen-

schaften einer wahren Nucleinsäure thierischen Ursprungs, ist aber weniger löslich in Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}$. Sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak saure Salze, die leicht in Wasser mit stark saurer Reaction gegen Lackmus löslich sind. Es ist deswegen unmöglich, Präparate der Säure vollkommen basenfrei herzustellen. Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den bisher veröffentlichten Analysen von Nucleinsäuren ist grösstentheils in diesem Umstande zu suchen. Bei der Hydrolyse mit Säuren giebt Triticonucleinsäure 1 Mol. Guanin, 1 Mol. Adenin, 2 Mol. Uracil und 3 Mol. Pentose für je 4 Atome Phosphor, ferner ein nicht identificirtes basisches Product. Triticonucleinsaures Silber enthält 6 Atome Silber auf je 4 Atome Phosphor, woraus sich schliessen lässt, dass die freie Säure 6 Hydroxylgruppen enthält. Die Constitution der Triticonucleinsäure kann dargestellt werden durch die Vereinigung von 4 $P(OH)_5$ -Gruppen, in denen die 4 Atome Phosphor durch 3 Sauerstoffatome verbunden sind und sämmtliche 14 Hydroxylgruppen bis auf 6 durch die vorher aufgezählten Gruppen substituirt sind, so dass ein complicirter Ester einer Pentahydroxylphosphorsäure entsteht, einer Säure, die im freien Zustande unbekannt ist, die aber stabile Ester bildet. Die Triticonucleinsäure gleicht den Nucleinsäuren thierischer Herkunft, insofern sie die Purin-, Pyrimidin- und Kohlenhydratgruppe zugleich mit Phosphor enthält. Die Triticonucleinsäure scheint nahe verwandt und ist vielleicht identisch mit der Nucleinsäure aus Hefe, da beide Uracil und eine Pentose enthalten und dieselbe Zusammensetzung zu haben scheinen. Die Triticonucleinsäure ähnelt der Guanylsäure, insofern beide als complicirte Ester einer Phosphorsäure angesehen werden können, die durch die Vereinigung von 4 $P(OH)_5$ -Gruppen gebildet wird, aber andererseits zeigen sie scharfe Unterschiede, die verschiedene physiologische Beziehungen andeuten. Die Eiweissverbindungen der Nucleinsäure können als nucleinsaures Eiweiss betrachtet werden, und zwar bilden diejenigen, die wenig Nucleinsäure mit viel Eiweiss enthalten, die Nucleoproteide, diejenigen, die viel Säure und wenig Eiweiss enthalten, die Nucleine. Das Verhältniss, in dem Eiweiss und Nucleinsäure in Bindung treten, wird durch die relative Menge von Basen und Säuren bestimmt, die zu einer bestimmten Zeit in der Lösung vorhanden sind. (*Ztschr. physiol. Chemie 1902. 36, 85.*) *ω*

Ueber die physiologische Wirkung einiger Bestandtheile des Hopfens.

Von Koloman Farkas.

Der Hopfen und das aus ihm gewonnene Hopfenmehl ist in der Heilkunde schon lange bekannt; von besonderer Wirkung — wie Morphinum — soll ein Alkaloid sein, Hopein, das aus Hopfen dargestellt wird. Verf. unterzog den Hopfensamen einer Untersuchung, um das Hopein aus demselben herzustellen; aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die physiologische Wirkung der α -Hopfenbittersäure in vielen Punkten der von Dreser beschriebenen Wirkung der β -Säure gleicht, aber insofern verschieden ist, als sie das Centralnervensystem weniger stark, die peripheren Muskeln energischer angreift. Damit im Zusammenhange ist die tödtliche Dosis der α -Säure sowohl bei Kalt-, als auch bei Warmblütern erheblich höher. Der Hopfen enthält eine in Wasser lösliche Substanz, welche in erster Linie ein starkes Herzgift ist, aber auf Warmblüter nur bei directer Einführung in die Venen wirkt. In dieser Form ist das Extract von 4—5 g Samen pro 1 kg Thier tödtlich. Aehnlich wie Curare sind die hier untersuchten Stoffe auch noch in sehr grossen Dosen vom Magen her unwirksam; sie sind aber auch bei subcutaner Injection beim Warmblüter unwirksam, was im Zusammenhange mit dem schnellen Abklingen der Erscheinungen bei nicht tödtlicher intravenöser Vergiftung auf eine rasche Zerstörung der Gifte in den Geweben hinweist. Verf. zieht aus diesen Thatfachen den Schluss, dass die giftigen Bestandtheile des Hopfens für die Wirkung des Bieres, in welchem sie ausserdem schon, wie Dreser gezeigt hat, fast gänzlich in ungiftige Derivate umgewandelt sind, nicht in Betracht kommen. (*Arch. Physiol. 1902. 92, 61.*) *ω*

Physiologisch-chemische Studien über das Betaïn.

Von K. Andrlík, A. Velich und V. Staněk.

In den letzten Jahren wird die Melasse immer häufiger als Futtermittel angewendet; doch wurde ihr Nährwerth und ihre physiologische Wirkung bis jetzt wenig studirt, und die Meinungen darüber stimmen nicht überein. Manche halten nur den darin enthaltenen Zucker für einen Nährstoff, und die anderen weisen auf die in der Melasse enthaltenen Stickstoffsubstanzen hin. Nach der Meinung der Verf. haben die Stickstoffkörper, die sich in der Melasse finden, besonders das Betaïn, auf welches 90 Proc. des gesammten Stickstoffs entfallen, wie auch andere Substanzen, wie z. B. Milchsäure, eine gewisse Bedeutung beim Füttern. Die Verf. haben, um eine richtige Idee von dem Nährwerth und der physiologisch-chemischen Wirkung des Betaïns zu bekommen, die Wirkung auf den Organismus verschiedener Thiere beobachtet, und zwar sowohl des durch directe Injection in das Blut, als auch als Zusatz zum Futter in den Magen und Verdauungscanal eingeführten Betaïns und seine Zersetzung im Thierkörper studirt. Schulten¹⁾ hat schon bei einigen Versuchen beobachtet, dass auch bei subcutaner Injection von 1 Gran Betaïn

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1870. 3, 155.

keine schlimme Wirkung wahrzunehmen ist. Die Verf. haben bei Versuchen mit Fröschen durch Injection von 0,3 g keine Lähmung bemerkt. Aus den Versuchen an einem Hunde, welchem auf 7 kg Lebendgewicht 5 g Betain injicirt wurden, geht hervor, dass der Organismus gegen Betain sich indifferent zeigt, da weder der Blutdruck, noch der Pulsschlag verändert wurde. Nach den Versuchen der Verf. kann man schliessen, dass das in den Thierorganismus eingeführte Betain keine toxische Wirkungen hat. Führt man es in den Magen des Hundes ein, so bemerkt man ausser einer geringen Verlangsamung des Pulsschlages keine andere Erscheinung, und man kann wieder 17—28 Proc. von dem eingeführten Betain im Harne feststellen, in den Faeces finden sich nur Spuren davon. Es folgt daraus, dass das Betain sich im thierischen Organismus verändert; der Pankreassaft und der Magensaft verursachen jedoch die Veränderung nicht. Bei directer Injection in das Blut fanden sich im Harne 77 Proc. des angewandten Betains wieder, was beweist, dass die Veränderung des Betains sich nur im Verdauungscanale vollzieht. Die Darmmikroben (*B. coli commune*) verändern das Betain bei 37° C. auch in 48 Std. nicht. Dagegen wurde das Betain im Magen der Wiederkäuer vollständig verändert. In welcher Weise dies geschieht, und was für eine Bedeutung das Betain als Nährstoff hat, bzw. wie viel Energie der Organismus für sich auszunutzen im Stande ist, werden die Verf. näher studiren. (*Rozprawy české Akademie 1902. 11 [II], 28.*) *jc*

Zur Kenntniss des Lecithins, Cephalins und Cerebrins aus Nervensubstanz.

Von Wald. Koch.

Da uns die genauere Kenntniss der quantitativen Verhältnisse des Lecithins, Cephalins und Cerebrins im Nervensystem unter verschiedenen Bedingungen möglicherweise interessante Aufschlüsse über die chemischen Verhältnisse dieses Organes geben kann, so stellte Verf. diese 3 Substanzen dar und studirte genau ihre Eigenschaften. Das Cephalin ist eine harzige, sehr hygroskopische Substanz von brauner Farbe. Es löst sich in kaltem Aether, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist es weder heiss noch kalt löslich, doch erhöht der Zusatz einer geringen Menge Salzsäure die Löslichkeit ganz bedeutend. In Aceton ist das Cephalin ebenfalls unlöslich, aus heissem Essigester kann es durch Abkühlen ausgeschieden werden. Mit Wasser quillt es auf und bildet eine Emulsion gerade wie Lecithin. Das vom Verf. erhaltene Lecithin giebt, mit Baryumhydroxyd verseift, eine gute Ausbeute an Cholin. Die Fettsäuren bestehen aus ungefähr 85 Proc. Stearin- oder Palmitinsäure. Eine Schwefelkohlenstofflösung entfärbt Jod, enthält also auch Oelsäure. Das Cerebrin ist eine weisse, mikroskopisch krystallinische Substanz, welche sich in heissem Alkohol, Essigester, Benzol oder Eisessig löst. In kalten Lösungsmitteln ist es durchweg unlöslich. In Aether ist Cerebrin weder heiss, noch kalt löslich. Mit Chloroform bildet es eine Emulsion. Da das Cerebrin kein Methyl an Stickstoff enthält, wird es die Lecithinbestimmung nicht beeinflussen, das Cephalin spaltet sein Methyl unterhalb 240° C. ab, bei welcher Temperatur auch das erste Methyl des Lecithins abgespalten wird. Aus den bei 300° C. abgespaltenen zwei übrigen Methylgruppen lässt sich das Lecithin berechnen, alles übrige Methyl gehört dann dem Cephalin. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 134.*) *w*

Ueber die Alloxyproteinsäure, einen normalen Harnbestandtheil.

Von St. Bondzyński und K. Panek.

Neben der früher von Bondzyński und Gottlieb¹⁷⁾ im Harne gefundenen Oxyproteinsäure wurde aus dem normalen menschlichen Harne eine ebenfalls stickstoff- und schwefelhaltige Säure erhalten, welche sowohl in der procentischen Zusammensetzung, als auch im chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der Oxyproteinsäure zeigte, sich jedoch als verschieden von ihr erwies. Die Verf. nennen diesen Körper Alloxyproteinsäure. Die freie Säure aus ihrem Baryumsalze im analysenreinen Zustande darzustellen, gelang bisher nicht; dagegen werden verschiedene Salze (Silber-, Quecksilbersalz) eingehend beschrieben. Ein wie nahez Abkömmling der Eiweissmolekel die Alloxyproteinsäure auch ist, so giebt sie (wie auch die Oxyproteinsäure) die bekannten Eiweissreactionen nicht. Von der Oxyproteinsäure unterscheidet die Alloxyproteinsäure, abgesehen von der Zusammensetzung, der Fällbarkeit mit Bleiessig und den sonstigen Eigenschaften ihrer Salze, besonders das Verhalten gegenüber der Diazoreaction. Die Lösung eines Salzes der Oxyproteinsäure (am besten des Natriumsalzes) giebt beim Zusatz von Sulfanilsäure und Natriumnitrit mit Ammoniak eine scharlachrothe Färbung; die Alloxyproteinsäure giebt diese Reaction nicht. (*D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2959.*) *β*

Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten des Eisens im Organismus der Thiere und des Menschen.

Von Henryk Landau.

Nach einer ausführlichen Darstellung der bisherigen Forschungen berichtet Verf. über eigene Untersuchungen, welche theils den Lauf der Resorption von Eisen aus verschiedenen anorganischen Präparaten auf mikrochemischem Wege verfolgen, theils durch quantitative Bestimmung

die Zunahme des Eisengehaltes in gewissen Organen wie auch im ganzen Körper (von Mäusen) bei Darreichung von Eisensalzen gegenüber der Norm und gegenüber der Verarmung durch ausschliesslichen Genuss eisenfreier Nahrung zeigen. Die mikrochemische Untersuchung wurde auch an Menschen vorgenommen, welche in der letzten Zeit vor ihrem sicheren zu erwartenden Tode die Eisenverbindungen erhielten. Die quantitative Bestimmung des Eisens erfolgte nach Veraschung und Reduction der schwefelsauren Lösung mit schwefliger Säure titrimetrisch durch Kaliumpermanganat. Es ergab sich Folgendes: Das Eisen wird in der That aus anorganischen Präparaten resorbirt, und zwar ausschliesslich im Duodenum; die Hauptmenge tritt hier in den Epithelzellen in Form von Körnchen auf. Auf der Höhe der Verdauung ist die Duodenallymphdrüse mit Eisen überfüllt, der weitere Transport scheint also auf den Lymphwegen zu erfolgen, vielleicht wird aber auch ein Theil von den Blutgefässen aufgesaugt. Eine Ablagerung erfolgt in der Milz, zum Theile auch in der Leber und im Knochenmark, in den beiden letzten wahrscheinlich in organischer, durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbarer Bindung. Nur bei Anämie, Hunger und dergl. sammelt sich das aus dem Zerfalle der rothen Blutkörperchen stammende Eisen in der Leber in Gestalt einer lockeren Verbindung. In Leber und Milz findet sich bei Eisenthieren etwa die 1½-fache Menge des normalen Gehaltes; die absolute Erhöhung ist aber im Verleiche zu der verabreichten Eisenmenge sehr gering. Aehnlich steigt der bei Verabreichung eisenfreien Futters stark gesunkene Eisengehalt, wenn anorganisches Eisen dem Futter zugesetzt wird, ohne doch während der Versuchsdauer die ursprüngliche Höhe ganz zu erreichen. (*Ztschr. klin. Med. 1902. 46, 223.*) *sp*

Experimentelle Beiträge

zur Lehre von dem täglichen Nahrungsbedarf des Menschen unter besonderer Berücksichtigung der nothwendigen Eiweissmenge.

Von R. O. Neumann.

Verf. hat an sich selbst in drei zeitlich aus einander liegenden Perioden Versuche von langer Dauer, bis zu 10 Monaten, angestellt. Uebereinstimmend ergab sich in allen Reihen, dass er mit einem erheblich geringeren Eiweissquantum, als für die Norm angenommen wird, sein Gleichgewicht erhalten konnte, nämlich mit im Mittel 74,2 g (bei einem Körpergewichte von 66—72½ kg); dabei konnte auch noch die Menge der zugeführten Kohlenhydrate auf weniger als die Hälfte der von Voit geforderten Normalmenge herabgesetzt werden, während allerdings die Fettmenge beträchtlich erhöht wurde; diese Erhöhung blieb aber im Calorienwerthe immer noch hinter der Erniedrigung bei den Kohlenhydraten zurück. Ein Unterschied des Nahrungsbedürfnisses im Winter und im Sommer konnte nicht festgestellt werden. Im Uebrigen aber zeigte sich durch Vergleich mit Versuchen anderer Autoren, dass Gleichgewicht unter ausserordentlich schwankenden Verhältnissen erzielt werden kann. Verf. ist der Ansicht, dass danach ein normales, für Alle gültiges Kostmaass sich nicht aufstellen lasse, dass aber vielleicht für Personen mit leichter Arbeit allgemein das für ihn sich ergebende ausreichend sein dürfte, nämlich 70—80 g Eiweiss, 80—90 g Fett und 300 g Kohlenhydrate. (*Arch. Hyg. 1902. 45, 1.*) *sp*

Mesotan, ein äusserlich anwendbares Antirheumaticum.

Von Th. Floret.

Mesotan ist ein von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hergestelltes Präparat, ein Methyloxymethylester der Salicylsäure, $C_6H_4(OH).COO.CH_2.O.CH_3$. Es bildet eine klare gelbliche, nahezu geruchlose Flüssigkeit, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln und mit Oel mischbar. Nach der pharmakologischen Vorprüfung wird es von der Haut sehr leicht resorbirt und von den Gewebssäften leicht zerlegt; kurze Zeit nach der Application ist Salicylsäure im Harne nachweisbar; durch schwache Alkalien wird es leichter als Gaultheriaöl verseift. Es hat bei ausgesprochen rheumatischen Erkrankungen fast ausnahmslos prompt und sicher gewirkt. Gelegentlich treten bei seiner Anwendung, wie bei fast allen äusseren Heilmitteln, Ekzeme auf. Durch Verdünnung mit Olivenöl lässt sich dies aber fast stets vermeiden. (*D. med. Wochenschr. 1902. 28, 765.*) *sp*

Ueber die therapeutische Verwendung des Aspirins.

Von Armin Suess.

Aspirin hat sich als vorzügliches Analgeticum erwiesen, das nicht nur specifisch gegen rheumatische Zustände wirkt, sondern meist auch gegen jeden Schmerz, selbst gegen den durch neoplastische Wucherungen erzeugten, sich bewährt. Magenstörungen und Ohrensymptome wurden selten, ernstere Störungen niemals beobachtet. (*Wiener med. Bl. 1902. 25, 705.*) *sp*

Ueber die Behandlung des Scharlachs mit einem Scharlachstreptococcenserum.

Von Paul Moser.

Mit dem Marmorek'schen Streptococcenserum konnten früher keine Erfolge erzielt werden. Nachdem es nun wahrscheinlich geworden ist, dass die bei verschiedenen Krankheiten vorkommenden Streptococci nicht gleicher Art sind, schien ein Versuch berechtigt, die Wirksamkeit eines

¹⁷⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1897, No. 33.

Serums zu erproben, das mit Hilfe von Scharlachstreptococceen gewonnen wurde. Da auch die einzelnen von Scharlach isolirten Stämme vielleicht nicht identisch sind, so wurden Pferde mit einer Reihe solcher Stämme, die aus dem Herzblute verstorbener Scharlachkranker isolirt waren, behandelt. Das von solchen Pferden gewonnene Serum wurde zu Injectionen, in Höhe von 180 ccm als Einzeldosis, verwendet. Eine statistische Zusammenstellung soll die günstige Beeinflussung der Mortalität durch diese Behandlung erweisen, doch wird zugegeben, dass die Anzahl der behandelten Fälle für eine bündige Beweisführung noch zu gering ist. Jedenfalls wird das gesammte Krankheitsbild günstig beeinflusst. Das Exanthem kam bei frühzeitiger Serumbehandlung nicht voll zur Entwicklung, oder es verschwand rasch. Auch die Störungen des Centralnervensystems schwinden rasch, die Erhöhungen von Temperatur und Puls häufig rapid, ebenso die Respirationstörungen. Ferner werden die gastrointestinalen Störungen, sowie Herzschwäche gemildert. Normales Pferdeserum zeigte ebenso wenig wie das Marmorek'sche eine merkliche Beeinflussung der Symptome. (Wiener klin. Wochenschr. 1902. 15, 1053.) *sp*

Zein als Nährstoff. Von W. Szumowski. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 198.)

Einwirkung des Blutes auf Wasserstoffsuperoxyd. Von J. Ville und J. Moitessier. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 1003.)

Ueber den Einfluss des Lecithins auf den Eiweissansatz. Von Cornel Massaciu. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 756.)

Ueber den Einfluss des Alkohols auf die Blutcirculation. Von J. Swientochowski. (Ztschr. klin. Med. 1902. 46, 284.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Weitere Studien

über die Sterilisation von Trinkwasser auf chemischem Wege. (Traube'sches Verfahren mit Hilfe von Chlorkalk.)

Von Engels.

Wenn in der bisher üblichen Weise von dem Wasser nach Einwirkung des Desinfectionsmittels nur eine geringe Menge zur Ueberimpfung auf Nährböden genommen wurde, so ergab das von Lode modificirte Verfahren, Anwendung von 0,15 g Chlorkalk auf 1 l Wasser, in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben sehr gute Resultate. Nach einer Einwirkungsdauer bis zu 10 Min. herab blieben stets fast sämtliche Platten steril, wenn natürliches Wasser zur Verwendung kam; bei Anwesenheit von Choleravibrionen war zur Erlangung sicher keimfreier Platten eine Einwirkungsdauer von 40 Min., bei Typhusbacillen eine solche von 15 Min. erforderlich. Es ist aber schon früher vom Verf. dargelegt worden, dass diese Untersuchungsmethode keine zuverlässigen Resultate ergibt, und in der That fallen diese auch hier ganz anders aus, wenn sofort nach beendeter Einwirkung des Desinfectionsmittels die Bakterien in der Gesamtmenge durch Zufügung von concentrirter Peptonkochsalzlösung, so dass 1-proc. Peptonlösung entsteht, unter günstige Ernährungsbedingungen gebracht werden, wie es früher bei Prüfung des Bromverfahrens geschah. Es zeigt sich dann keine sichere Abtödtung der Keime selbst innerhalb 1 Std. Um in etwa 10 Min. die Abtödtung so weit zu treiben, dass auch mit dem Anreicherungsverfahren kein Keim mehr nachzuweisen ist, muss man ca. 0,45 g Chlorkalk auf 1 l Wasser anwenden. Durch eine solche Menge und durch die der weiterhin entsprechend zu vermehrenden Reagentien wird aber die Beschaffenheit des Wassers schon wesentlich beeinflusst. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 495.) *sp*

Ueber die Desinfectionskraft der heissen Luft.

Von Schumburg.

Während Koch's Angaben über die mangelhafte Desinfectionswirkung trockener heisser Luft sich durchaus bestätigten, ergaben die Versuche, dass Luft von 100° selbst die widerstandsfähigsten sporenen pathogenen Bakterien an Kleidungsstücken etc. innerhalb 1 Std. abtödtet, sobald sie etwa 55—65 Proc. relativer Feuchtigkeit enthält. Dieser Feuchtigkeitsgrad wird erreicht, wenn man ein Wassergefäss, nicht zu nahe der Wärmequelle, in einen Raum mit heisser Luft von 100° einsetzt. Diese Art der Desinfection hat den grossen Vorzug, dass Leder Sachen selbst bei 6—8 Stunden langem Verweilen in der 100° warmen feuchten Luft nicht angegriffen werden, besonders nicht schrumpfen. Auch Farben von Stoffen, wie auch die Stoffe selbst, leiden keinen Schaden. Sporenhaltige Bakterien werden allerdings auch auf diesem Wege erst in so langer Zeit vernichtet, dass derselbe hierfür praktisch nicht in Frage kommen kann. Auf derartiges Material braucht man aber nur in seltenen Fällen Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. Hygiene 1902. 41, 167.) *sp*

Bakteriologische Prüfungen desinfectirter Hände mit Hilfe des Paul-Sarwey'schen Kastens nach Desinfection durch Heisswasseralkohol, Seifenspiritus und Combination von Alkohol und Formaldehyd.

Von Engels.

Nach Desinfection mit dem Heisswasser-Alkoholverfahren Ahlfeld's wurden in mehreren Fällen mit der Hölzchenmethode gar keine, sonst nur äusserst wenig Keime nachgewiesen; solche traten aber stets nach

dem Baden oder Scheuern der Hände mit sterilen Mitteln wieder auf, die Methode scheint also nur die oberflächlich liegenden Keime abzutöden und ist daher nur für kurz dauernde Operationen zu empfehlen. Mit Seifenspiritus wurde niemals Sterilität, meist nicht einmal eine erhebliche Keimverminderung erreicht. Es wurden dann Versuche gemacht, die Wirkung des Alkohols durch Zusatz anderer Desinfectionsmittel zu erhöhen. Vorversuche mit Culturen von Staphylococcus pyogenes aureus, Pyocyaneus, Typhus und Prodigiosus zeigten, dass Formalin in alkoholischer Lösung beträchtlich wirksamer ist als in wässriger. Zur Händedesinfection wurde Formalin zu 1, 2 und 3 Proc. in 99-proc. Alkohol gelöst. Alle Concentrationen erwiesen sich wirksamer als die zuvor erwähnten Mittel. Sie sind aber wegen der auftretenden Hautreizung und des Geruches praktisch nicht verwendbar. Es wurde deshalb an Stelle von Formalin Lysoform in Anwendung gezogen, das zu 1, 2, 3 und 5 Proc. dem 99-proc. Alkohol zugesetzt wurde. Am besten erwies sich die 2-proc. Lösung. Die Ueberlegenheit derselben über den reinen Alkohol und Seifenspiritus schiebt Verf. besonders darauf, dass die Haut geschmeidig erhalten wird. (Arch. Hyg. 1902. 45, 213.) *sp*

Bakteriologische Prüfungen desinfectirter Hände mit Benutzung des Paul-Sarwey'schen Kastens nach Desinfection mit Bacillol.

Von Engels.

In der gleichen Weise wie Lysoform wurde Bacillol in alkoholischer Lösung einer Prüfung auf Verwendbarkeit als Händedesinfectans unterzogen. Zunächst wurden dessen allgemeine Eigenschaften in bakteriologischer und toxikologischer Beziehung untersucht. Auf der äusseren Haut hinterliessen Lösungen von weit höherer als der gebräuchlichen Concentration keinerlei Entzündungsspuren. Innerlich wurde das Präparat an Meerschweinchen nach subcutaner und theilweise auch nach intraperitonealer Einspritzung geprüft. Bei Verwendung von 20—50-proc. Lösungen zeigen die Thiere Mattigkeit und Schwerfälligkeit, die aber bald schwinden. Wirkliche Intoxicationserscheinungen traten erst nach subcutaner Injection von 1 ccm 60-proc. Lösung bei einem Meerschweinchen von 640 g ein, Tod nach 1 ccm 70-proc. Lösung bei einem Thiere von 385 g. Bei intraperitonealer Impfung tritt die Wirkung schon bei viel schwächeren Dosen ein. Jedenfalls können Concentrationen bis 5 Proc. auch bei sehr günstigen Resorptionsbedingungen ohne allen Schaden benutzt werden. Die desinfectirende Kraft des Bacillols wurde in Uebereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen sehr befriedigend befunden. Die alkoholischen Lösungen gaben noch bessere Resultate als wässrige gleicher Concentration. Für die Händedesinfection gaben 1—3-proc. Bacillol-Alkohollösungen noch bessere Resultate als die Lysoform-Alkohollösungen. (Arch. Hyg. 1902. 45, 263.) *sp*

Untersuchungen über

die hygienische Bedeutung des Zinns, insbesondere in Conserven.

Von K. B. Lehmann.

Zur Ermittlung des Zinngehaltes wird Fleisch zerkleinert, mit ca. 20 Proc. seines Gewichtes Salpetersäure durchtränkt und unter Rühren verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser ausgezogen und mit dem 5-fachen Volumen Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze, welche vollkommen weiss ist, wird in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, die trübe Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und mit Salzsäure schwach angesäuert. In die erwärmte Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, nach 12 Std. filtrirt. Der nur wenig ausgewaschene Filterinhalt wird getrocknet, mit Salpetersäure befeuchtet, sammt dem Filter gegläht. Der Rückstand wird durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt, und diese Operation wird mit dem beim Ausziehen mit Salzsäure verbleibenden Rückstande wiederholt. Die salzsaure Lösung wird unter Zusatz von 0,2—0,5 g pulverisirten Aluminiums im Kohlensäurestrom in geschlossenem Kölbchen mit 30—50 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser erhitzt, bis das Aluminium völlig verschwunden ist, dann wird nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom das gebildete Zinnchlorür jodometrisch bestimmt. An Stelle dieses Titrationsverfahrens wurde späterhin, da die Resultate doch nicht genügend zuverlässig waren und selbst blinde Versuche bis zu 0,9 mg angebliches Zinn ergaben, die gewichtsanalytische Bestimmung des nach der Angabe aufgeschlossenen Zinns als SnO₂ gesetzt. Die eigenen Untersuchungen des Verf. mit Hilfe dieser Methoden zeigen für Fleisch in Büchsen von 600—800 g nach 1—2 Jahren 58—70 mg Zinn pro 1 kg, nach 4—5 Jahren 107—162 mg. Die peripheren Theile enthalten mehr als die centralen. Es ist nun die Frage, ob die Zinnmengen, die in solcher Form vom Organismus aufgenommen werden, bei dauernder Einnahme schädlich wirken. Die Versuche von Ungar und Bodländer, welche die Möglichkeit einer chronischen Zinnvergiftung dargethan haben, sind mit weit grösseren Mengen angestellt, nämlich mit 70, 80—160 mg Zinn in löslicher Form pro Tag und Kilogramm, während sich nach dem Verf. für eine gemischte Kost aus möglichst stark zinnhaltigen Conserven etwa 6 mg pro 1 kg berechnen. Es wurden nun Versuche an Katzen, welche nach Ungar und Bodländer sehr empfindlich sind, angestellt, wobei Natriumstannat, Zinnacetat und Zinntartrat zur Verwendung kamen. Aus denselben ergibt sich, dass Mengen, welche die unter normalen Umständen in Conserven aufnehmbaren weit

überschreiten, keine Schädigung hervorrufen. Gewarnt wird nur vor übermässigem Genusse von stark wein- oder äpfelsauren Objecten, da in solchen erheblichere Mengen Zinn gelöst sein können. (Arch. Hyg. 1902. 45, 88.) *sp*

Untersuchungen über einige anaerobe Bacillen und ihre Differenzirung. Von Pierre Achalme. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1902. 16, 641.)

Zur quantitativen Bestimmung der Wasserkeime. Von W. Hesse. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 553.)

Ueber kleinste Bakterien und das Durchwachsen von Filtern. Von Erwin von Esmarch. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 561.)

Ein Beitrag zur Biologie der Anaeroben. Von Karl Koninski. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 569.)

Zur Kenntniss der Myxosporidien. Von Ludwig Cohn. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 628.)

Ueber Hautdesinfection. Von H. Bonhoff. Kurzer Bericht über die Ergebnisse der Engels'schen Untersuchungen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 641.)

Ein Beitrag zur Züchtung des Influenzabacillus. Von Eugen Czaplowski. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 667.)

Ueber Hefen und über den Zellkern bei Saccharomyceten und Bakterien. Von Marpmann. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 357.)

Die Einleitung von Kalindustri-Abwässern in die Flüsse, besonders mit Berücksichtigung der Wasserversorgung grosser Städte. Von Heinrich Berger. (Ztschr. Hygiene 1902. 41, 271.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Koenenit.

Von F. Rinne.

Dieses neue hexagonal krystallisirende Mineral, seinem Entdecker zu Ehren Koenenit genannt, ist in dem Kalibergwerke Justus I bei Volpriehausen gefunden worden und hat sich nach chemischen Analysen als Aluminiummagnesiumoxychlorid herausgestellt. Seine chemische Zusammensetzung ist: $Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot MgCl_2 + 8$ (oder 6) H_2O . Interessant ist das Mineral insofern, als es sich chemisch abbauen lässt. Durch Kochen mit Salmiaklösung wird das Magnesium herausgelöst, und das wasserhaltige Aluminiumoxyd $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ bleibt zurück. (Centralbl. Mineral. 1902. 3, 493.) *m*

Die Gangmelaphyre bei Darmstadt.

Von Chelius.

Im Melaphyr von Darmstadt sind neue Gänge gefunden worden, welche als letzte saure Nachschübe des Melaphyrmagmas zu betrachten sind, das zuerst als Intrusivmasse in die rothen Schieferletten des Rothliegenden dort eingedrungen ist. Das Intrusivlager weist 43 Proc. Kieselsäure, die Gänge 52 Proc. Kieselsäure auf. In das erste Intrusivlager trat ein zweiter Melaphyr lagerförmig ein und trennte jene in einen oberen und einen unteren Theil. Als dritte Phase ist das Auftreten der Gänge zu betrachten, die das innere zweite Lager durchquerten. Die Melaphyrlager sind häufig von Blaszügen durchzogen. Ferner finden sich noch andere cylindrische Körper ohne Blasen, die Küppers als Contractionssäulen beschrieben hat, die G. Klemm dagegen für Blaszüge ansieht. Die Blaszüge sind häufig, die Cylinder selten. (Glückauf 1902. 38, 1008.) *u*

Platingehalt im norwegischen Nickelerz.

Von J. H. L. Vogt.

Da in Nordamerika und in Schweden im Nickelmagnetkies geringe Mengen von Gold und Platinmetallen gefunden wurden, so vermuthete Verf. auch in den norwegischen Nickelerzlagern einen Gehalt an Edelmetallen. Angestellte Analysen ergaben auch, dass in dem untersuchten Nickelerz Platin zu etwa 0,00026 Proc., Gold zu 0,00005 Proc. und Osmium-Iridium zu 0,00001 Proc. enthalten war. (Ztschr. prakt. Geologie 1902. 10, 258.)

Leider macht dieser geringe Gehalt die Gewinnung der Edelmetalle nicht rentabel, so dass die Platinpreise wohl auf ihrer Höhe bleiben werden. *m*

Das neuerdings aufgeschlossene Steinkohlenbecken in den belgischen Kempen.

In Belgisch-Limburg sind bisher 37 Bohrungen niedergebracht, weitere 4 Bohrlöcher liegen in der Provinz Antwerpen. Die Bohrungen ergaben ganz andere Lagerungsverhältnisse in diesem nördlichen Kohlenbezirke als im Becken von Lüttich. Die Streichrichtung des ersteren bildet einen spitzen Winkel mit der des Lütticher Beckens, zwischen beiden Schenkeln des Winkels liegt ein breiter Sattel präcarbonischen Gebirges. Die Vereinigung der beiden Vorkommen dürfte bei Visé zu suchen sein. Die Längenausdehnung des Nordbeckens ist auf 60 km Länge und 9 km Breite bekannt. Das Einfallen des Steinkohlenegebirges ist sehr flach, trotzdem soll der Gasgehalt der Kohle ausserordentlich schnell zunehmen, auch wechselt der Gasgehalt der Flötze von oben nach unten, die hangenden sind gasreich, die liegenden gasarm. Es scheint so, als ob hauptsächlich Magerkohlen und gasreichste Kohlen zur Ablagerung gekommen seien. In der Provinz Limburg sollen jungtertiäre Sande das Deckgebirge bilden, im südlichen Theile des Beckens Kreide. (Glückauf 1902. 38, 959.) *u*

Die Erdöllager in Texas. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 513.)

12. Technologie.

Schmelzpunktbestimmungen von Silicaten.

Von W. C. Heraeus.

Für Temperaturen über 1600° C. hat Verf. für Versuchszwecke einen aus reinem Iridium bestehenden Ofen construiert, der entweder durch Einschalten in einen entsprechenden Stromkreis oder mit Hilfe von Knallgas erhitzt wird und gestattet, Schmelzpunktbestimmungen bei Temperaturen bis 2100° C. im geschlossenen Raume vorzunehmen. Verf. bestimmte u. A. in einem solchen Ofen den Schmelzpunkt von Segerkegel 36 und 37 und von reinem Korund und fand, dass der Schmelzpunkt von Segerkegel 36 bei 1785°, Segerkegel 37 bei 1800° und von Korund bei 1865° liegt. (Sprechsaal 1902. 35, 1570.) *r*

Kalksandstein im Feuer.

Von R. Rieck.

Bei einem Brande eines ausschliesslich aus Kalksandziegeln hergestellten massiven Fabrikgebäudes, wobei gegen die erhitzten Steine über 2 Stunden lang reichlich Wasser gespritzt wurde, hielten sich die zweilagige Brandmauer in 1 1/2 Ziegelstärke mit Luftdurchlässen, eine Dachboden-Brandmauer in 1/1 Ziegelstärke, Schornstein und Ofentheile völlig unversehrt, so dass jetzt nun ausser Versuchen in dieser Richtung auch eine Beobachtung über das Verhalten dieses neuen Baustoffes bei einem wirklichen Schadenfeuer vorliegt, wodurch die Versuchsergebnisse, dass Kalksandziegel sich bei Feuersbrünsten ebenso gut bewähren, wie gebrannte Backziegel, bestätigt werden. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 1369.) *r*

Brennbetrieb des Ringofens.

Von H. Rasch.

Um Klarheit über die Vertheilung und Wirkung der Hitze in einer durch zwei Schieber abgeschlossenen Vorschmauchabtheilung eines Hoffmann'schen Ringofens mit oberem Hitzeeintritt zu schaffen, stellte Verf. eine Reihe von Thermometer-Messungen an, wobei die Hitze durch die vier Heizlöcher einer Heizlochreihe quer zur Kammerlänge eingeführt und die Messungen unter dem Gewölbe hinter den Zuleitungsöffnungen (A) und auf der Sohle am Abzuge (B) vorgenommen wurden. Sie ergaben in °C.:

Stunden nach dem Einlassen der Hitze	bei A		bei B	
	Sohle	Gewölbe	Sohle	Gewölbe
6	45	66	45	72
12	47	90	50	98
18	53	93	51	107
24	54	128	52	131
30	55	129	54	133
36	58	148	58	152
42	71	150	65	155
48	81	163	77	166
54	100	164	98	167
60	103	—	102	—
66	118	—	125	—

Hieraus folgt, dass die zwischen A und B eintretende Hitze nicht direct diagonal nach unten in den Abzug zieht, sondern sich in ähnlicher Weise über die Ofenkammer verbreitet, als wenn man aus einem im unteren Theile mit Wasser, im oberen mit Oel gefüllten Gefässe unten aus einem Tubus das Wasser abzieht, wobei das im vorliegenden Beispiele der Hitze entsprechende Oel in horizontaler Schicht dem allmählich abfließenden Wasser folgt. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 1359.) *r*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Kohlengruben mit mehr als 3000 Fuss Tiefe.

Von Percy Turner.

Bei der sich stets steigernden Intensität der Kohlegewinnung tritt die Frage, bis zu welcher Teufe der Abbau der Steinkohle möglich ist, mehr und mehr in den Vordergrund. Verf. untersucht die Frage in Hinsicht auf die Temperatursteigerung, Drucksteigerung, Vergrößerung der Förderschwierigkeiten und Steigerung der Kosten. Das grösste Hinderniss wird die Temperatursteigerung sein. In englischen Gruben nimmt die Temperatur für je 32,85 m um 1° C. zu (in dem tiefsten Bohrloche bei Paruschowitz für je 34,07 m um 1°); man hat also bei einer Teufe von 3000 Fuss (= 914 m) auf 37,30° und bei 4000 Fuss (= 1219 m) auf 46,55° C. zu rechnen. In Cornwall wurde bei 39,44° C., in den Comstock-Gruben noch bei 46,67° C. gearbeitet. Die obere Temperaturgrenze, bei welcher noch gearbeitet werden kann, ist in hohem Grade vom Feuchtigkeitsgehalte der Grubenluft abhängig, man wird die Trocknung auf künstlichem Wege zu erzielen versuchen müssen. Die Steigerung des Gesteinsdruckes und die Wirkung des vermehrten Atmosphärendruckes ist ohne grosse Bedeutung für das Vordringen in die Tiefe. Die Förderung mit der zunehmenden Tiefe der Grube bietet technisch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, da man bei grossen Teufen, wie auf der Tamarak-Grube mit 1356 m, in mehreren Etappen fördert, wodurch allerdings die Kosten nicht unerheblich steigen. Die Kosten wachsen hauptsächlich durch die Aus- und Vorrichtungsarbeiten, durch die Verstärkung der Förder-, Ventilations- und Wasserhaltungsanlagen und schliesslich durch Erhöhung der Löhne und Verkürzung der Arbeitszeit. Der tiefste Schacht der Welt ist der Red Jacket-Schacht der Calumet-Hecla-Grube mit 1494 m, dann kommen 2 Tamarak-Schächte mit 1356 m. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1902. 61, 480.) *u*

Elmore's Oel-Aufbereitungsprocess.¹⁸⁾

Die zur Verwerthung des Elmore-Processes gegründete Gesellschaft hat bei London eine grosse Aufbereitungsanlage errichtet, welche genau beschrieben und durch Zeichnungen erläutert ist. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass das Verfahren für pyritische Erze vorzüglich geeignet ist, namentlich dann, wenn schwere Gangart beigemischt ist. Für Reicherze ist es weniger passend. Es wird angegeben, dass sich Blei und Silber von Baryt, Kupfer mit Silber und Gold von Spinell, Granat, Spath- und Magneteisen erfolgreich trennen lassen. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 371.) "

Mangel an Schrott und Aenderungen im amerikanischen Bessemerbetriebe.

Durch den immer fühlbarer werdenden Mangel an Eisenschrott für den Martinprocess hat man in Amerika auf Werken, die Converter- und Martinanlagen besitzen, eine Aenderung im Bessemerbetriebe vornehmen müssen. Bei zu heissem Gange des Converters durch Verwendung von siliciumreichem Roheisen regulirte man durch Einwerfen von Abfalleisen, Schienenenden etc. den Gang. Da der Schrottpreis gegenwärtig aber sehr stark in die Höhe gegangen ist, so stehen jene Abfälle dem Converter nicht mehr zur Verfügung, und die Bessemerwerke müssen fast ohne Schrottzusatz arbeiten. Um dies durchzuführen, muss man Roheisen mit ganz bestimmtem Siliciumgehalte verwenden, um die gewünschte Temperatur zu erreichen und doch andererseits die Blasedauer nicht zu verlängern. Für grosse Converter nimmt man ein Roheisen mit 1,25 Proc. Silicium. Durch Einführung dieser Aenderung wird es z. B. der United States Steel Corporation möglich, bei einer Erzeugung von über 9 Mill. t Blöcken fast ganz ohne fremde Schrottzufuhr auszukommen. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1081.) "

Der Reactor-Process zur Verarbeitung von Kupferstein.

Von William Glenn.

Verf. bemerkt zu dem „Reactor-Process“¹⁹⁾, dass derselbe schon vor längerer Zeit auf der Elizabeth-Grube in Stafford, Vermont, ausgeführt wird und dort erfunden sei. Nach Ansicht des Verf. ist der Process das beste Verfahren zur Verarbeitung von Kupfersteinen irgend welchen Gehaltes auf Blasenkupfer. Der Wind spritzte dabei Metall und Schlacke gegen die Decke des Ofens und zerstörte dieselbe in kurzer Zeit. Man benutzte später Magnesiaziegel und würde bei einem neuen Ofen eine Chromstein-Ausmauerung für das Gewölbe nehmen. Seitenwände und Feuerbrücke sind jetzt schon mit denselben ausgemauert. Verf. meint, dass nichts Patentirbares an dem Process zu finden sei. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 381.) "

Das Mond'sche Niclextractions-Verfahren.

Das Mond'sche Niclextractions-Verfahren soll sich besonders für solche Erze eignen, welche Nickel, Eisen und Kupfer enthalten. In Bezug auf die Verarbeitung der Pyrrhotite von Sudbury wird jetzt angegeben: Man röstet dieselben, verschmilzt auf Rohstein mit 20 Proc. Nickel und 20 Proc. Kupfer, verbläst denselben, so dass er nach dem Bessemern 31,37 Proc. Nickel, 48,62 Proc. Kupfer und 0,70 Proc. Eisen enthält. (Der Gehalt der Erze wird zu 4 Proc. Nickel und 4 Proc. Kupfer angegeben, was sehr hoch gegriffen scheint. D. Ref.) Der Bessemerstein wird todteröstet und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch $\frac{2}{3}$ des Kupfergehaltes und 1—2 Proc. Nickel extrahirt werden. Der verbleibende Rückstand enthält nach dem Trocknen 45—60 Proc. Nickel, er wird in Posten von $\frac{1}{2}$ t in einen Reductionsthurm gebracht und bei einer 300° nicht übersteigenden Temperatur mit Wassergas reducirt. Der Reductionsthurm ist 7,5 m hoch und enthält 14 hohle Platten, die mit Wassergas auf 250° erhitzt werden. Der Stein wird durch Krähle an einer verticalen Achse von Platte zu Platte befördert. Die untersten Platten sind gekühlt. Das Reductionsgut gelangt in einen ähnlichen Thurm, den Verflüchtiger, in welchem das reducirt Metallgemisch mit Kohlenoxyd bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur behandelt wird. Der bei der Verflüchtigung verbleibende Rückstand geht wieder zum Reductionsthurm zurück. Die Beschickung wandert so 8—15 Tage zwischen den Apparaten hin und her. Sind 60 Proc. des vorhandenen Nickels in Carbonyl übergeführt, so geht der Rückstand wieder zum Röstofen zurück. Das Nickelcarbonyl wird im Zersetzer bei 180° zerlegt und das Nickel auf Nickelgranalien abgeschieden. Das erhaltene Nickel soll 99,4—99,8 Proc. rein sein. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1082.) "

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Ueber den Einfluss des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper.**

Von W. Löb.

Um die in der Ueberschrift bezeichnete Frage zu lösen, hat Verf. mit einer Anzahl Schüler eine Reihe von Untersuchungen begonnen. Er zeigt in einer vorläufigen Mittheilung, wie die Sache von zwei Seiten anzufassen ist, und führt die zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten an. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 778.) "

¹⁸⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 135.

¹⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 291.

Ueber die elektrochemische Reduction von Ketonen.

Von K. Elbs und K. Brand.

Ueber die rein chemische Reduction von Ketonen liegt eine Reihe von Untersuchungen vor, geringer ist die Zahl derjenigen, welche die elektrochemische Reduction dieser Körper zum Gegenstande hatten. Die Verf. haben nun das Verhalten einer Anzahl von Ketonen in alkalischer und in saurer Lösung an Kathoden aus Platin, Kupfer, Zink und Blei untersucht, aber nur bei Anwendung von Bleikathoden bemerkenswerthe Ergebnisse erhalten. In alkalischer Lösung lieferte die Reduction die nämlichen Producte, wie die chemische mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Alkali. Es würden sich auf diese Weise in vielen Fällen die Benzhydreole herstellen lassen. In Lösungen von verdünnter Schwefel- oder Phosphorsäure führt die Reduction zu Pinakonen, an deren Stelle aber, wenn sie gegen Säuren empfindlich sind, α - bzw. β -Pinakoline auftreten. Ist deshalb dieses Verfahren auch nicht so allgemein zur Darstellung aromatischer Pinakone verwendbar, wie die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub, so wirkt doch andererseits die elektrochemische Reduction kräftiger als die rein chemische. Fette Ketone werden ebenso wie aromatische reducirt, jene aber und fettaromatische gehen neben einander sekundäre Alkohole und Pinakone, während aus rein aromatischen im Wesentlichen nur Pinakone entstehen. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 783.) "

Bemerkungen zu dem D. R. P. 130742:**Reduction aromatischer Nitrokörper zu Aminen.**

Von K. Elbs und K. Brand.

In dem C. F. Boehringer & Söhne ertheilten Patente ist gesagt, dass an einer Kupferkathode event. unter Zusatz von Kupferpulver die Reduction des *m*-Nitrilanilins zu *m*-Phenylendiamin glatt gelingt, während Elbs und Kopp nach ihrer Methode kein *m*-Phenylendiamin erhalten konnten. Die Verf. machen darauf aufmerksam, dass es Elbs und Kopp gelungen ist, ohne wesentliche Bildung von *m*-Phenylendiamin, was zu erhalten nicht ihre Absicht war, das *m*-Nitrilanilin zu *m*-Diaminoazobenzol zu reduciren, dass Elbs Kupferkathoden keineswegs verworfen hat, aber zeigte, dass bei solchen Störungen erfahrungsgemäss leichter auftreten, als bei Nickelkathoden, und endlich, dass der Zusatz von Kupferpulver unbedingt nothwendig ist. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 788.) "

Ueber die elektrochemische Reduction der *o*- und der *p*-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung.

Von K. Elbs und Th. Wohlfahrt.

Während es früher schwer war, die *o*- und die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure zu erhalten, ist dies jetzt ohne grosse Schwierigkeit möglich, und die Verf. haben diesen Umstand benutzt, um die elektrochemische Reduction dieser Körper vorzunehmen. Sie fanden, dass die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure, in schwach alkalischer Lösung an Nickelkathoden elektrochemisch reducirt, sich normal verhält, d. h. wie die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure und die Nitrobenzolsulfonsäuren Azoverbindungen liefert, dass aber bei der *o*-Nitrobenzolsulfonsäure die Reduction nur ganz untergeordnet normal in die Azorichtung geht, dass sich vielmehr complicirte Producte und *o*-Aminosulfonsäure überwiegend bilden, also ein Verhalten beobachtet wird, welches auffällig von dem der analogen *o*-Nitrobenzoesäure abweicht. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 789.) "

Elektrochemische Reduction**des *m*-Nitrophenols in alkalischer und in saurer Lösung.**

Von E. Klappert.

Als Anodenflüssigkeit diente im ersten Falle kalt gesättigte Soda-lösung, als Kathodenflüssigkeit 10 g *m*-Nitrophenol, 5 g krystallisirtes Natriumacetat und 150 ccm 50-proc. Alkohol. Die Anode war ein Bleiblech, die Kathode ein Nickeldrahtnetz. Es bildete sich *m*-Azophenol, und das *m*-Nitrophenol verhält sich somit dem *m*-Nitrilanilin analog. Im zweiten Falle bestanden beide Elektroden aus Blei, die Anodenflüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1,1, die Kathodenflüssigkeit bestand aus 10 g *m*-Nitrophenol, 75 ccm Alkohol und 60 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,2. Es bildete sich *m*-Aminophenolsulfonsäure, die nach Trocknung im Exsiccator beim Erhitzen auf 160° eine $\frac{1}{4}$ Mol. entsprechende Wassermenge verlor, alkalische Silberlösung beim Erwärmen leicht reducirt, sich wenig in Alkohol löste, aus heissem Wasser aber leicht zu feinen weissen Nadeln umkrystallisiren liess. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 791.) "

Notiz über die pyrogene**Darstellung von Diphenyl mittels des elektrischen Stromes.**

Von W. Löb.

In seinem früher beschriebenen Apparate²⁰⁾ hat Verf. zur Erzielung pyrogener Reactionen die Dämpfe der Ausgangsmaterialien gegen Glühdrähte geleitet. Er schlägt nun vor, statt ihrer einen Kohlenfaden der gewöhnlichen Glühlampe zu wählen, und schildert, wie aus dem Benzol Diphenyl gewonnen werden kann. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 777.) "

²⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 323.