Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 22. November 1902. **(Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 94.)** **No. 30. Jahrgang XXVI.**

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Unlösliche anorganische Körper in colloidaler Lösung.

Von C. A. Lobry de Bruyn.

Verf. hat früher gezeigt, dass man der sichtbaren Präcipitation sehr vieler unlöslicher Körper dadurch vorbeugen kann, dass man sie in einer Gelatinelösung sich bilden lässt. Die Umsetzungen finden dann zwar in normaler Weise statt, doch bleiben die neu gebildeten Molekeln des unlöslichen Körpers deshalb unsichtbar, weil das colloidale Medium ihre Beweglichkeit dermaassen hemmt, dass sie nicht zu grösseren sichtbaren Complexen zusammentreten können. Die Körper bleiben also colloidal gelöst. Einige der früher mit Gelatinelösung ausgeführten Versuche hat Verf. nun auch mit Rohrzuckerlösungen wiederholt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass qualitativ der Rohrzucker einen gleichartigen Einfluss ausübt wie die Gelatine; dieser Einfluss tritt jedoch nur in sehr concentrirter Lösung und dann auch weniger ausgesprochen als bei der Gelatine zu Tage. Verf. beschreibt seine Versuche mit Silberchromat, Chlorsilber und freiem (aus Thiosulfat und Salzsäure erhaltenem) Schwefel. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3079.) *β*

Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden.

Von W. Herz.

Ganz ähnlich wie das Stannohydroxyd verhält sich auch das Stannihydroxyd. Kahlbaum'sches flüssiges Stannichlorid wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt, bis das anfänglich ausgefallene Stannihydroxyd sich wieder gelöst hat. Bringt man diese klare Lösung in das Innengefäss eines Dialysators, so wandert das Zinn leicht durch die Membran und kann im Wasser des Aussengefässes nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff als gelbes SnS_2 gefällt werden. Ebenso verhält sich auch das dem Zinn analytisch verwandte Antimon. Löst man Sb_2O_3 in Salzsäure und versetzt die klare Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Auflösung des anfänglich entstehenden Niederschlages, so beobachtet man bei der Dialyse eine Wanderung des Antimons durch das Pergament. Sowohl das Stannihydroxyd, als auch das Antimonhydroxyd erscheinen bei diesen Versuchen als Säuren, die mit Alkalien Salze bilden, was auch ihrem sonstigen Verhalten als Zinnsäure und antimonige Säure entspricht. — Im Gegensatze zu den vom Verf. früher angegebenen Dialysatorversuchen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd stehen folgende Beobachtungen mit getrocknetem Zinkhydroxyd. Aus einer Zinksalzlösung wird Zinkhydroxyd durch Ammoniak gefällt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschranke bei 60—70° getrocknet. Das in dieser Weise hergestellte Präparat wird in überschüssiger Natronlauge durch Schütteln gelöst und der Dialyse unterworfen. Dabei wandert das Zink in grossen Mengen durch die Membran, während kein Zinkhydroxyd auf derselben zur Abscheidung gelangt. Genau ebenso verhält sich getrocknetes Berylliumhydroxyd. — Bringt man ferner eine ammoniakalische Lösung von Zinkhydroxyd (hergestellt durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu Zinksalzlösung) in einen Dialysator, so diffundirt Zink in grossen Mengen durch die Membran. In Folge des Entweichens von Ammoniak findet sowohl in dem Innengefässe, als auch in dem Aussengefässe ein Ausfallen des gelösten Zinkhydroxydes statt. Die Bildung des Zinkammoniak-Complexes entspricht also nach seiner Diffusion einer typischen Ionenbildung. Ganz ebenso verhält sich bei der Dialyse die Auflösung des Chromhydroxydes in Ammoniak. (Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **32**, 357.) *δ*

Beitrag zur Theorie einiger technischer Reductions- und Oxydationsprocesse.

Von G. Bodländer.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass das Rechnen mit Wärmetönungen in der chemischen Technik in Misscredit gekommen ist, weil die angewandte Theorie falsch und unzureichend war. Indem er nun an Stelle der Bildungswärmen die Bildungsenergien einführt, was praktisch zweckmässiger und theoretisch richtiger ist, zeigt er an einigen Beispielen, dass die Rechnung mit diesen und ihren Temperaturcoëfficienten sehr wohl gestattet, den wahren Verlauf der technischen Reductions- und Oxydationsprocesse richtig zu deuten und die Bedingungen festzustellen, unter denen sie eine beliebige Richtung einschlagen, oder unter denen die hierbei eintretenden Gleichgewichte so verschoben werden, wie es wirthschaftlich am zweckmässigsten erscheint. Zum Schlusse stellt er für einige der wichtigsten in Betracht kommenden Reactionen die freien Bildungsenergien graphisch dar und giebt deren Interpolationsformeln. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 833.) *d*

Katalyse der Salze der Uebersäuren. Von L. Pissarshewsky. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 341.)

Ueber einen Chlorentwickler und Salzsäure-Elektrolysator für Vorlesungszwecke. Von Erwin Rupp. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 359.)

Ueber die tägliche Schwankung im Leitungsvermögen der atmosphärischen Luft. Von H. Nilsson. (Oefversigt af konigl. Vetensk. Akad. Förhandl. *1902.* **59**, 243.)

Ueber die Stereochemie des Stickstoffs. Von A. Reychler. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 974.)

Die Stereochemie des Stickstoffs und das Drehungsvermögen des *d*-Camphorsulfonates von Methyläthyl-*β*-naphthylamin. Von A. Reychler. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 979.)

Ueber das Drehungsvermögen des Cocaïnchlorhydrates. Von Imbert. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 985.)

Eine thermochemische Constante. Von F. W. Clarke. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 882.)

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd, die durch gewisse Salze und Säuren hervorgerufen wird. Von Harry C. Jones und Ch. G. Carroll. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **28**, 284.)

Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit. Von Joh. Pinnow. (Journ. prakt. Chem. *1902.* **66**, 265.)

2. Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Verbindungen von Schwefel und Tellur.

Von A. Gutbier und F. Flury.

Was zunächst die Mischfähigkeit des Tellurs mit Schwefel anbetrifft, so können die Verf. die Angaben älterer Forscher (Berzelius u. A.) nur bestätigen. Tellur lässt sich mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; hierbei ertheilt wenig Tellur dem Schwefel eine roth-gelbe bis rothe Farbe, während eine gleichprocentige Schmelze als undurchsichtige, bleigraue Masse erhalten wird. Die Verf. haben auf solche Weise die verschiedenartigsten Verbindungen von Schwefel und Tellur dargestellt, aber nicht weiter verwerthen können, da sie bei der näheren Untersuchung weiteres Interesse vorläufig nicht boten. Dagegen haben sich die Verf. eingehender mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellurlösungen verschiedener Art beschäftigt, worüber sie Einiges berichten, um ungestört weiter arbeiten zu können. I. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen des 6-werthigen Tellurs. Die Verf. haben abermals den Beweis dafür erbracht, dass Schwefelwasserstoff aus wässerigen Lösungen der Tellursäure bei gewöhnlicher Temperatur einen der Zusammensetzung TeS_3 entsprechenden Niederschlag ausfällt, welcher in Folge seiner Zersetzlichkeit als ein Gemenge von Schwefel und Tellur in dem Verhältnisse $Te:S_3$ aufgefasst werden muss, während gleichzeitig bewiesen werden konnte, dass — ohne dass ein Zwischenproduct, wie Sulfoxytellursäure, nachgewiesen werden konnte — Schwefelwasserstoff in der Wärme zum Theil auch reducirend, d. h. unter Bildung von TeO_2 bezw. TeS_2, auf wässerige Tellursäurelösungen einwirkt. II. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkalischen Lösungen des 6-werthigen Tellurs. Die Producte, welche die Verf. bis jetzt auf ungeheuer mühsamem Wege und nur unter grösstem Substanzverluste haben gewinnen können, differiren in ihrem Schwefelgehalte dermaassen unter einander, dass die Verf. unmöglich davon überzeugt sein können, mit reinen Producten gearbeitet zu haben. Diese Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkalischen Lösungen der Tellursäure werden fortgesetzt. III. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen des 4-werthigen Tellurs. Vorläufig haben die Verf. abermals den Beweis dafür liefern können, dass durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen des 4-werthigen Tellurs ein Niederschlag gefällt wird, welcher seiner Zusammensetzung nach der Formel TeS_2 entspricht, aber als ein Gemenge von Schwefel und Tellur in dem Verhältnisse $Te:S_2$ aufgefasst werden muss. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 272.) *δ*

Studien über colloidale Sulfide.

Von A. Gutbier.

1. Ueber das Hydrosol des Tellurdisulfides. Leitet man in stark abgekühlte, wässerige Lösungen von 4-werthigen Tellurverbindungen vorsichtig sehr wenig Schwefelwasserstoff ein, so entsteht je nach der Concentration der Lösung eine lichtgelb-braune, orangerothe, röthlich-braune oder schwarz-braune Flüssigkeit, welche das flüssige Hydrosol des Tellurdisulfides darstellt und völlige Analogie mit den bisher gewonnenen Hydrosolen von Schwermetallsulfiden zeigt. Das so gewonnene Hydrosol lässt sich bequem dialysiren und stellt dann in reinem Zustande eine in dünner Schicht vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit dar, welche im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz zeigt; concentrirte Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte grau und undurchsichtig trübe. 2. Ueber das Hydrosol des Tellurtrisulfides. Das flüssige Hydrosol erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte wässerige Lösungen von reiner Tellursäure. Hierbei erhält man (nach längerem ruhigen Stehen der Flüssigkeit) neben einer geringen Abscheidung das Hydrosol in Gestalt einer dunkelgrauen bis braun-schwarzen Flüssigkeit, welche in stark verdünntem und gereinigtem Zustande licht stahlblau bis grau-violett, im durchfallenden Lichte klar und im auffallenden Lichte grau und trübe erscheint. Wie beim Tellurdisulfid kann man durch Gefrierenlassen der Flüssigkeit ebenfalls das feste Hydrosol gewinnen. 3. Ueber das Hydrosol des Selensulfides. Dieses Hydrosol wird leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine neutrale, wässerige Lösung von Selendioxyd als eine gelbe, grün fluorescirende Flüssigkeit erhalten, welche den Lösungen des Fluoresceïns und auch der Farbe des Uranglases vollkommen entspricht. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 292.) δ

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs.

Von A. Gutbier.

Verf. berichtet über die Versuche, welche zur Isolirung eines prächtig krystallisirenden Salzes, des selensauren Phenylhydrazins, führten. Dieses Product, welches erhalten wird, wenn man concentrirte Selensäure in Alkohol löst und zu der Lösung Phenylhydrazin zufliessen lässt, ist nach der Analyse $(C_6H_5.NH.NH_2)_2H_2SeO_4$; es löst sich in wenig heissem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beim Aufkochen sofort eine rothe Farbe annimmt und nach und nach das in ihm enthaltene Selen quantitativ abscheidet. Tellurdioxyd, sowie wässerige Lösungen von Tellursäure werden durch Phenylhydrazin zu metallischem Tellur reducirt, geben also keine Phenylhydrazinverbindungen. Ebenso giebt Selendioxyd mit Phenylhydrazin kein Salz, sondern es wird zu rothem Selen reducirt. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 257.) δ

Ueber Silicovanadinwolframate.

Von Carl Friedheim und William Hope Henderson.

Behandelt man Gemenge von Wolframaten und Vanadaten oder Wolframvanadate mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so entstehen Silicovanadinwolframate, aber in mangelhafter Ausbeute. Am bequemsten und in grosser Menge erhält man sie durch Einwirkung von Silicowolframaten auf Vanadate. Zur Darstellung der Ammoniumverbindungen verfährt man folgendermaassen: Ammoniumparawolframat wird durch Kochen mit Siliciumdioxydhydrat in Silicowolframat verwandelt und die von überschüssigem Hydrat durch Filtration befreite Lösung auf dem siedenden Wasserbade mit festem Ammoniumvanadat versetzt. Letzteres geht hierbei leicht in Lösung, die vorher farblose Flüssigkeit nimmt einen mehr und mehr roth-gelben Farbenton an und lässt lebhaft Ammoniak entweichen. Beim langsamen Eindampfen auf dem Wasserbade scheidet sich schwer lösliches Ammoniumparawolframat aus, daneben und aus den Mutterlaugen erhält man dunkel braun-rothe, oktaëdrische, grosse Krystalle eines Silicovanadinwolframates, welches viel leichter löslich ist. Es hat die Zusammensetzung $(NH_4)_6SiV_2W_{10}O_{40} + 21H_2O$. — Wenn man das Reactionsproduct oben nicht vollständig zur Trockne verdampft, sondern der fractionirten Krystallisation unterwirft, so entstehen abwechselnd Ammoniumparawolframat und ein äusserlich von dem eben beschriebenen gar nicht zu unterscheidendes Silicovanadinwolframat $(NH_4)_6SiV_2W_9O_{37} + 24H_2O$. Beide Körper, welche als Hexaammonium-monosiliciumdivanadin-Nono- bezw. -Dekawolframat zu bezeichnen wären, unterscheiden sich, abgesehen von dem Wassergehalte, lediglich von einander durch die Elemente von 1 Mol. Wolframtrioxyd; bei beiden ist ferner, wie aus der Fähigkeit, sich unverändert umkrystallisiren zu lassen, hervorgeht, der saure Gesammtcomplex ungemein beständig. — Die Verf. beschreiben verschiedene von der Dekaverbindung ($SiO_2:WO_3 = 1:10$) und der Nonoverbindung ($SiO_2:WO_3 = 1:9$) sich ableitende Körper und erörtern eingehend die Natur der Silicovanadinwolframate. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3242.) β

Thallisulfate und Doppelsulfate.

Von Hugh Marshall.

Eine Thallisulfatlösung enthält eine grosse Menge basischen Salzes, selbst wenn die Säureconcentration sehr gross ist, und es dürfte von der Löslichkeit abhängen, ob normale oder basische Salze aus der Lösung erhalten werden. Möglicherweise ist die schwierige Gewinnung des normalen Salzes selbst dem Umstande zuzuschreiben, dass es sich mit Schwefelsäure vereinigt, um die complexe Säure $HTl(SO_4)_2$ zu bilden, so dass in der Lösung das Gleichgewichtssystem besteht:

$$2TlOHSO_4 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons HTl_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HTl(SO_4)_2 + 2H_2O.$$

Unter gewissen Bedingungen kann dasselbe praktisch werden zu:

$$TlOHSO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HTl(SO_4)_2 + H_2O.$$

In ähnlicher Weise kann die Zersetzung des normalen Kaliumdoppelsulfates bei der Behandlung mit Schwefelsäure einfach nach folgender Gleichung verlaufend angesehen werden:

$$2KTl(SO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons K_2TlOH(SO_4)_2 + HTl(SO_4)_2.$$

Von diesem Gesichtspunkte aus scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei einer geeigneten Temperatur normales Thallisulfat leicht aus Lösungen erhalten werden könnte, welche ein Minimum von freier Schwefelsäure enthalten. Versuche in dieser Richtung werden ausgeführt. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus den Proc. Roy. Soc. Edinburgh *1902.* **24**, III, 305.) c

Einwirkung des Tellurs und Selens auf Gold- und Silbersalze.

Von R. D. Hall und Victor Lenher.

Die Verf. sind durch ihre Untersuchungen zu folgenden Schlussfolgerungen gelangt: Tellur reducirt eine Goldchloridlösung vollkommen zu metallischem Gold sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte. Bei quantitativer Fällung sind einige mechanische Handgriffe zu beobachten. Die Einwirkung von Tellur auf Silbersalze in Lösung besteht in der Reduction derselben unter Bildung von Silbertellurid, welches ebenfalls noch ein Reductionsmittel ist, da es Gold aus einer Lösung ausfällt. Das Verhalten des gewonnenen Productes ist in jeder Hinsicht ähnlich demjenigen des Silbertellurides, welches durch Reduction des Silbertellurites erhalten wird, und demjenigen des natürlichen Minerales selbst. Die Einwirkung des Selens ähnelt derjenigen des Tellurs, ist aber nicht so kräftig. Selen reducirt Silberlösungen in der Kälte, hat aber keine Wirkung auf Goldlösungen, wenn sie nicht beinahe zum Kochen erhitzt sind, dann ist die Wirkung rasch und vollständig. Mit Silberlösungen bildet Selen Silberselenid, welches dem Silbertellurid darin ähnelt, dass es ein Reductionsmittel für Lösungen von Goldsalzen ist, indem beide in dieser Hinsicht ähnlich dem Silbersulfid sind. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 918.) γ

Ueber wässerige Ammoniaklösungen. Von C. Frenzel. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 319.)

Beiträge zur Kenntniss anorganischer Colloide. Von A. Gutbier. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 347.)

Ueber Antimonpentajodid. Von R. W. Emerson Mac Ivor. (Chem. News *1902.* **86**, 223.)

Ueber die Constitution gewisser organischer Kobaltsalze, wie sie in wässeriger Lösung bestehen. Von O. F. Tower. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 1012.)

3. Organische Chemie.

Ueber eine neue Bildungsweise von Trithioformaldehyd.

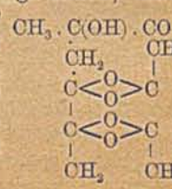
Von L. Vanino.

Trithioformaldehyd entsteht auch, wie Verf. gefunden hat, aus einer angesäuerten Thiosulfatlösung mittels Formaldehyds. 200 g chemisch reines Natriumthiosulfat wurden in 1 l Wasser gelöst, 200 g käufliche Formaldehydlösung zu etwa 40 Proc. hinzugefügt und allmälich 2 l 3,5-proc. Salzsäure zugegeben. Nach ungefähr $1^1/_2$ Std. langem Erhitzen trat die Abscheidung eines weissen Körpers ein. Die nähere Untersuchung ergab, dass ein Gemisch von Schwefel und einer Substanz vorlag, die in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter, in Aceton am leichtesten löslich war. Aus der Benzollösung schied sich nach mehrtägigem Stehen ein in verfilzten Nadeln prächtig krystallisirter Körper ab, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren nahezu geruchlos war und sich als identisch erwies mit dem von A. W. Hofmann entdeckten Trithioformaldehyd, Schmp. 216°. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3251.) β

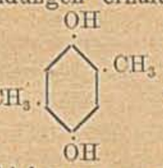
Ueber die Darstellung des Diacetyls und ein Polymerisationsproduct desselben.

Von Otto Diels und Hans Jost.

Zur Darstellung des Diacetyls geht man gewöhnlich von seinem Monoxim aus, welches durch Nitrosirung der Methylacetessigsäure gewonnen werden kann, und zerlegt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Weit vortheilhafter geschieht nach den Erfahrungen der Verf. die Darstellung des Diacetylmonoxims aus dem jetzt so billigen Methyläthylketon unter Anwendung der von Claisen und Manasse[1]) empfohlenen Methode. — Die Verf. haben weiter gefunden, dass das Diacetyl beim Schütteln (9 Std.) mit rauchender Salzsäure in eine prachtvoll krystallisirte Verbindung übergeht, welche die Zusammensetzung des Diacetyls, aber das dreifache Moleculargewicht besitzt. Als Formel, welche die von den Verf. gefundenen Thatsachen gut erklärt, wird — jedoch mit allem Vorbehalt — die folgende angeführt:



[1]) D. chem. Ges. Ber. *1889.* **22**, 526.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wurden neben anderen, noch nicht aufgeklärten Producten zwei Verbindungen erhalten: das dem *p*-Xylochinon entsprechende Hydrochinon:  und eine Verbindung $C_8H_{14}O$, welche als Dimethylcyklohexanon aufzufassen ist. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3290.) β

Ueber Triketone. II. Methylphenyltriketon (Phenyltriketobutan).

Von Franz Sachs und Alfred Röhmer.

Vor einem Jahre beschrieben F. Sachs und H. Barschall[2]) das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, das Triketopentan, nachdem schon seit längerer Zeit das Diphenyltriketon bekannt war. Jetzt haben die Verf. das noch fehlende Zwischenglied, das gemischt aliphatisch-aromatische Triketon, nach demselben Verfahren dargestellt. Durch Combination von Benzoylaceton mit Nitrosodimethylanilin erhielten die Verf. das *p*-Dimethylamidoanil des Methylphenyltriketons, $CH_3.CO.C[:N.C_6H_4.N(CH_3)_2].CO.C_6H_5$, und alsdann durch Spaltung mit Mineralsäuren das neue Triketon, $CH_3.CO.CO.CO.C_6H_5$, selbst. Dieses ist in seinen Eigenschaften der Dimethylverbindung im Ganzen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber in einigen Punkten von ihm, so vor Allem dadurch, dass es, wie sein Hydrat, in Wasser unlöslich ist. Es ist annähernd ebenso gefärbt wie die rein aliphatische Verbindung und giebt auch dieselben Derivate. In chemischer Beziehung unterscheidet es sich dadurch charakteristisch vom Triketopentan, dass in der Kälte von seinen drei Ketogruppen nur eine mit Aminoverbindungen, z. B. Phenylhydrazin und Semicarbazid, reagirt, während beim Pentantrion deren zwei in Reaction treten. Die Verf. beschreiben Reactionen des neuen Körpers näher. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3307.) β

Ueber Cysteïn. I.

Von Carl Neuberg.

Das Cysteïn besitzt nicht die ihm von Külz und Baumann zugeschriebene Constitution $CH_3.C{<}\substack{NH_2\\COOH\\SH}$. Die Oxydation mit Salpetersäure, welche bei gewöhnlichen Mercaptanen die empfindliche Sulfhydrylgruppe in den stabilen Sulfosäurerest verwandelt, nimmt beim Cysteïn einen unerwarteten Verlauf, es entsteht nämlich Isäthionsäure. Die Bildung dieses Körpers aus Cysteïn fordert aber, dass Sulfhydryl- und Aminogruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen; demnach muss Cysteïn Isothioserin, $COOH.CH(SH).CH_2(NH_2)$, oder Thioserin, $COOH.CH(NH_2).CH_2(SH)$, sein. Bei der grossen Verbreitung, die das Serin nach den jüngsten Ermittelungen Emil Fischer's besitzt, liegt es nahe, an optisch actives Thioserin zu denken. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3161.) β

Die Verwandlung von *d*-Glykuronsäure in *l*-Xylose.

Von E. Salkowski und C. Neuberg.

Die Abspaltung von Kohlensäure aus organischen Säuren durch geformte oder ungeformte Fermente ist ein öfters beobachteter Vorgang. In vorliegender Arbeit berichten die Verf. über einen neuen Fall von fermentativer Kohlensäureabspaltung; derselbe repräsentirt einen neuen Typus, da die Reaction weder zu einem Amin, noch Alkohol (Phenol), sondern zu einem Aldehyd führt. Unter Bedingungen, welche die Verf. genau beschreiben, ist es ihnen gelungen, relativ glatt Glykuronsäure durch Fäulnissbakterien unter Kohlensäureverlust in die um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldopentose überzuführen: $COH-(CHOH)_4-COOH = CO_2 + COH-(CH.OH)_3-CH_2.OH$. Diese Verwandlung besitzt nach verschiedenen Richtungen hin ein weitgehendes Interesse. Ein Blick auf die Formel der Glykuronsäure zeigt, dass die Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Verbindung zur gewöhnlichen *l*-Xylose führen muss. Diese Forderung der Theorie ist durch den Versuch vollauf bestätigt. Da die Glykuronsäure unzweifelhaft ein einfaches Oxydationsproduct der *d*-Glykose ist, mit der sie genetisch durch die *d*-Zuckersäure verknüpft ist, stellt die Kohlensäureabspaltung, die zur *l*-Xylose führt, einen Uebergang der *d*-Reihe in die *l*-Reihe der Zuckerarten dar. Das physiologisch wichtige Problem der Verwandlung von Kohlenhydraten der *d*- in solche der *l*-Reihe ist hiermit glücklich zum ersten Male gelöst und noch dazu auf einem Wege, der die weitgehendste Analogie mit den natürlichen Vorgängen bietet. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **36**, 261.) ω

Isomerie bei den β-Naphthylhydrazonen der Zucker.

Von W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn.

Veranlasst durch die Beobachtungen von A. Hilger und S. Rothenfusser[3]) über Bildung und Eigenschaften der β-Naphthylhydrazone einiger Zucker, die recht wesentliche Abweichungen von den Wahrnehmungen der Verf. zeigten, haben letztere verschiedene ihrer Versuche, sowie derjenigen von H. und R. wiederholt und festgestellt, dass man es hier mit isomeren Körpern zu thun hat, deren Entstehung durch den Unterschied in den beiden Darstellungsmethoden verursacht wird, insofern als die Verf. in schwach saurer (Essigsäure), wässeriger Lösung, H. und R. aber in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung gearbeitet hatten. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Stereoisomerie, welche übrigens von der Theorie gefordert wird, und zwar nach den Formeln:

$$\begin{matrix}C_5H_{11}O_5.CH\\ \ddot{N}.NH.C_{10}H_7\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_5H_{11}O_5.CH\\ C_{10}H_7.HN.\ddot{N}\end{matrix}$$

Die Verf. haben ihre Darstellungsweise noch dadurch etwas modificirt, dass sie nicht von dem sich leicht zersetzenden, freien β-Naphthylhydrazin ausgegangen sind, sondern vom salzsauren Salz, welches mit der äquivalenten Menge Natriumacetat und der concentrirten wässerigen Lösung des Zuckers gemischt zur Reaction gebracht wurde. So wurden die Körper auch weniger gefärbt erhalten als früher. Im Allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung die Naphthylhydrazone mit dem niedrigsten Schmelzpunkte und dementsprechend grösserer Löslichkeit; sie werden auch vom Lichte und beim Kochen mit Alkohol schneller zersetzt als die beständigeren, höher schmelzenden Isomeren; die Drehungen sind ebenfalls verschieden. Für das Galaktose-β-naphthylhydrazon fanden die Verf. denselben Schmelzpunkt (167°) und das gleiche Drehungsvermögen (+ 24°) wie früher. Dagegen haben sie jetzt ein Glykose-β-naphthylhydrazon vom Schmelzp. 125° (früher 95°) und einem niedrigeren Drehungsvermögen, als früher (+ 40°) gefunden wurde, sowie ein anderes vom Schmelzp. 158—159° und $[\alpha]_{Auer} = +22°$ (0,4-proc. Methylalkohol-Lösung) gewonnen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3082.) β

Reduction von Carbonsäure-Derivaten zu Aldehyden bezw. Aldehyd-Derivaten und zu Aminen. (I. Mittheilung.)

Von Franz Henle.

Verf. geht aus von den salzsauren Imidoäthern $R.C{<}\substack{NH.HCl\\OC_2H_5}$, die nach Pinner aus fast allen Säurenitrilen durch Addition äquimolecularer Mengen Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte leicht und quantitativ zu erhalten sind. Ihre allerdings sehr unbeständige wässerige Lösung sollte sich durch portionenweise Zugabe von Natriumamalgam und verdünnter Mineralsäure reduciren lassen, der jeweilig entstehende Aldehyd, wenn in Wasser schwer löslich, mit Aether ausgezogen, allgemein aber in Form seines Phenylhydrazons bezw. Semicarbazons ausgefällt werden können. Dies tritt auch in den vom Verf. bis jetzt untersuchten Fällen thatsächlich ein. Mitgetheilt wird die Reduction von salzsaurem Benzimidoäther zu Benzaldehyd, die Ueberführung von salzsaurem Benzimidoäther in Benzalphenylhydrazon, desgl. in Benzalsemicarbazon, die Ueberführung von salzsaurem Acetimidoäther in Aethylidenphenylhydrazon und die Reduction von salzsaurem Benzamidin in Benzylamin. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3039.) β

Darstellung von Säurehydraziden aus Diammoniumsalzen.

Von Th. Curtius und H. Franzen.

Wie man durch Erhitzen der Ammoniumsalze organischer Säuren zu den Säureamiden gelangt, so erhält man durch Erhitzen der Diammoniumsalze organischer Säuren die entsprechenden Säurehydrazide:

$$\underset{\text{Diammoniumsalz}}{R.COOH.N_2H_4} = \underset{\text{Säurehydrazid}}{R.CO.NH.NH_2} + H_2O.$$

Zur Darstellung der Diammoniumsalze der organischen Säuren werden äquimoleculare Mengen Hydrazinhydrat und Säure in absolut alkoholischer Lösung gemischt, die Lösung im Vacuum verdunstet, die trockenen Salze am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Diammoniumsalze organischer Säuren sind meist auffallend niedrig schmelzende Verbindungen, namentlich die der Fettreihe. Manche, wie die Salze der Propion- und Milchsäure, konnten nicht in festem Zustande erhalten werden. Aus den niedrig schmelzenden Diammoniumsalzen entstehen ausschliesslich die Hydrazide $R.CO.NH.NH_2$ in sehr guter Ausbeute, während beim Erhitzen der höher schmelzenden Salze auch noch secundäre Diacidylhydrazine, $R.CO.NH.NH.CO.R$, entstehen.

$$\underset{\text{Diammoniumsalz}}{2\,R.COOH,N_2H_4} = \underset{\text{Diacidylhydrazin}}{R.CO.NH.NH.CO.R} + N_2H_4 + H_2O$$

Die Verf. beschreiben dann genauer die Bildung von Acethydrazid, Propionylhydrazid, α-Milchsäurehydrazid, Benzhydrazid, *p*-brombenzoësaurem Hydrazin, *p*-Bromdibenzoylhydrazin, *p*-toluylsaurem Hydrazin aus den entsprechenden Hydrazinen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3239.) β

Ueber cyklische Diammoniumverbindungen.

Von M. Scholtz.

Verf. hat die Verbindungen untersucht, welche durch Einwirkung von Dipiperidyläthan, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.N:C_5H_{10}$, und Dipiperidylpropan, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_5H_{10}$, auf Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid, *o*-, *m*- und *p*-Xylylenbromid entstehen. Es wurde gefunden, dass mit Ausnahme des Methylenjodids sämmtliche Dihalogenverbindungen zu Diammoniumverbindungen führen. In den neuen Verbindungen befinden sich beide Stickstoffatome im Ammoniumzustande, es kommt also z. B. dem Reactionsproducte aus Dipiperidylpropan und *p*-Xylylenbromid die Formel:

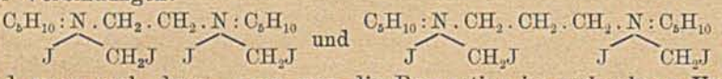
$$C_5H_{10}:\underset{Br}{N}{<}\begin{matrix}\overset{(1)}{CH_2}.C_6H_4.\overset{(4)}{CH_2}\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}{>}\underset{Br}{N}:C_5H_{10}$$

---

[2]) D. chem. Ges. Ber. *1901*. **34**, 3047; Chem.-Ztg. *1901*. **25**, 915.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 162; D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1841.

zu, wie sich aus der Zusammensetzung der Metalldoppelsalze ergiebt, welche nach Austausch der beiden Bromatome gegen Chlor dargestellt werden können. — Im Gegensatze zu den anderen oben genannten Dihalogenkohlenwasserstoffen vereinigt sich das Methylenjodid nicht im molecularen Verhältnisse mit Dipiperidyläthan und Dipiperidylpropan, sondern es treten 2 Mol. Methylenjodid an 1 Mol. Base unter Bildung der Verbindungen:

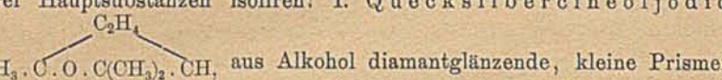


und zwar auch dann, wenn man die Reagentien im molecularen Verhältnisse zur Anwendung bringt. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3047.) β

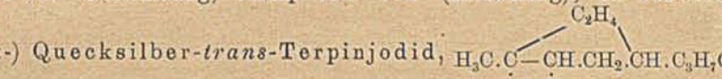
Mercuri-Verbindungen aus Terpineol und Dimethylheptenol.

Von Julius Sand und Fritz Singer.

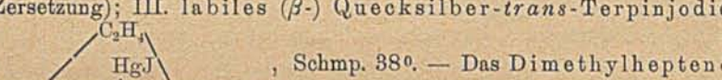
K. A. Hofmann und J. Sand[4]) haben mitgetheilt, dass Substanzen mit Aethylendoppelbindung Mercurisalze zu addiren vermögen unter Bildung von Körpern, die Quecksilber direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Bei Aethylen und Allylalkohol wurde die Beobachtung gemacht, dass bei beiden gleichzeitig die Quecksilber-Substitutionsproducte gesättigter Alkohole und Sauerstoffäther auftreten. Die Verf. haben nun im Terpineol und einem synthetisch aus Methylheptenon dargestellten Dimethylheptenol Substanzen gefunden, die mit Mercurisalzen ebenfalls, ausser mercurirten Alkoholen, Mercuri-Verbindungen mit oxydartig gebundenem Sauerstoff liefern. Bei passender Behandlung von Terpineol (Schmp. 35°) mit Mercurinitrat kann man aus dem Reactionsgemenge drei Hauptsubstanzen isoliren: I. Quecksilbercineoljodid,



aus Alkohol diamantglänzende, kleine Prismen, bei 115° Gelbfärbung, Schmp. 152—154° (Zersetzung); II. stabiles (α-) Quecksilber-*trans*-Terpinjodid,



glänzende, farblose Kryställchen, bei 120° Rothfärbung, Schmp. 144° (Zersetzung); III. labiles (β-) Quecksilber-*trans*-Terpinjodid,



, Schmp. 38°. — Das Dimethylheptenol reagirt äusserst leicht und glatt mit Mercurisalzen. Man kann ein Jodid der Formel $C_9H_{17}OHgJ$ isoliren, das alkaliunlöslich ist und vielleicht desselben Pentamethylenoxydring enthält wie das Quecksilbercineoljodid. Als Hauptproduct tritt auch hier ein quecksilbersubstituirtes Glykol, isolirt als Jodid der Zusammensetzung $C_9H_{19}O_2HgJ$, auf, das ganz dem Quecksilber-*trans*-Terpin entspricht auch darin, dass es augenscheinlich in zwei isomeren Modificationen auftritt. Die einzelnen Körper, sowie deren Derivate werden näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3170.) β

Anthracenöl.

Von J. Boes.

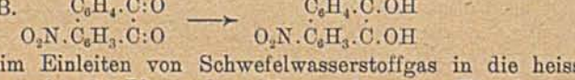
Ausser den bis jetzt bekannten Bestandtheilen des Anthracenöles isolirte Verf. neben Spuren von Chinolin und primären Basen noch das nicht basische Hydroacridin, das bis jetzt durch Reduction dargestellt wurde. Die isolirten Basen wurden mit Wasserdampf gereinigt. Aus der schwefelsauren Lösung derselben lässt sich das Hydroacridin durch Wasser ausfällen oder mit Aether ausziehen. (Apoth.-Ztg. *1902.* **17**, 755.) s

Ueber Nitroderivate des Phenanthrenchinons und Hydrophenanthrenchinons.

(Studien in der Phenanthrenreihe. IV. Mittheilung.)

Von Julius Schmidt und Adolf Kämpf.

Ueber das 3-Nitrophenanthrenchinon liegen verschiedene abweichende Angaben vor (G. A. Schmidt, Schwabacher und Werner). Die Verf. haben nun sorgfältigst gereinigtes Nitrophenanthren mit Chromsäure zum Chinon oxydirt und dieses, bis der Schmelzpunkt constant blieb, umkrystallisirt. Das so erhaltene 3-Nitrophenanthrenchinon bildet orangefarbene Nadeln, welche bei 279—280° unter Zersetzung schmelzen. Somit ist das von G. A. Schmidt beschriebene γ-Nitrophenanthrenchinon vom Schmp. 262°, das sicherlich nicht einheitlich war, aus der Literatur zu streichen. Durch directe Nitrirung des Phenanthrenchinons ist das 3-Nitrophenanthrenchinon nicht zu erhalten; doch konnte hierbei ein bisher unbekanntes Dinitrophenanthrenchinon vom Schmelzp. 215—217° isolirt werden. — Wie die Verf. weiter gefunden haben, wird Phenanthrenchinon und seine Nitroderivate beim Erwärmen ihrer alkoholischen Suspension mit essigsaurem Phenylhydrazin (genau 1 Mol.-Gew.) quantitativ in Hydrophenanthrenchinon bezw. in Nitrohydrophenanthrenchinon übergeführt, z. B.



Weiter tritt beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die heisse alkoholische Suspension des Phenanthrenchinons oder seiner Nitroderivate unter Abscheidung von krystallisirtem Schwefel ebenfalls glatte Reduction zu den Hydrochinonen ein. Die Reduction mit Schwefelwasserstoff dürfte im Allgemeinen derjenigen mit Phenylhydrazin vorzuziehen sein. — Das Hydrophenanthrenchinon schmilzt unter ganz schwachem Sintern von 130° ab scharf bei 147—148°. Die Verf. beschreiben die einzelnen Derivate näher. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3117.) β

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 165, 326; D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1340, 2692.

Ueber die Darstellung von Amidooxyphenanthrenen.

(Studien in der Phenanthrenreihe. V. Mittheilung.)

Von Julius Schmidt.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse alkoholische Suspension von Phenanthrenchinonmonoximen entstehen glatt die entsprechenden Amidooxyphenanthrene, indem die Gruppe $\dot{C}O.\dot{C}:N.OH$ in die Gruppe $\dot{C}(OH):\dot{C}.NH_2$ übergeht. Die Reactionsproducte werden zweckmässig durch Fällen der alkoholischen Lösungen mit Salzsäure als Hydrochlorate isolirt. So bildet sich aus Phenanthrenchinonmonoxim das 9-Amido-10-oxyphenanthren, aus 3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim das 3-Nitro-9,10-amidooxyphenanthren. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3129.) β

Ueber Cetrarsäure.

Von O. Simon.

Schon vor vielen Jahren isolirten Knop und Schnedermann[5]) aus dem isländischen Moose (Cetraria islandica) den Bitterstoff in Form farbloser Krystalle und bezeichneten ihn als Cetrarsäure, während später O. Hesse[6]) das Vorkommen der letzteren in Cetraria islandica in Abrede stellte. Verf. hat nunmehr die Cetrarsäure aus isländischem Moose dargestellt in Form leichter, luftbeständiger, geruchloser, weisser Nadeln von seidenartigem Glanze und bitterem Geschmacke. Sie ist in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, desgleichen in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform. Von wässerigem Kalium- oder Natriumbicarbonat wird Cetrarsäure mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen; nach einiger Zeit scheiden sich die entsprechenden Salze als feine weisse Nädelchen aus. Die Cetrarsäure hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_9$. Es ist dem Verf. noch nicht gelungen, zweifelsfrei zu entscheiden, ob die Cetrarsäure eine Carbonsäure ist, und ob sie ein oder zwei Carboxyle enthält. Zweifellos ist, dass sie zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Es wurden u. a. dargestellt die Salze: $C_{20}H_{17}O_9K$, $C_{20}H_{17}O_9Na$, $C_{20}H_{16}O_9Ca$, $C_{20}H_{16}O_9Ba$. In Pyridin und in Chinolin ist die Cetrarsäure löslich; aus den mit Wasser etwas verdünnten Lösungen krystallisiren die Verbindungen $C_{20}H_{18}O_9.C_5H_5N$ bezw. $C_{20}H_{18}O_9.C_9H_7N$. Der vom Verf. auch dargestellte Cetrarsäuremethylester $C_{20}H_{17}O_9.CH_3$ bildet weisse seidenglänzende Nadeln, die in Benzol, Essigäther, Chloroform leicht löslich sind. — Die Untersuchung des Verf. ergab ferner, dass im alkoholischen Extracte von Cetraria islandica reichlich freie Fumarsäure enthalten ist. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 521.) s

Ueber Ephedrin.

Von E. R. Miller.

Das Alkaloid Ephedrin wurde bereits 1878 von Nagai aus Ephedra vulgaris isolirt. Verf. versuchte die Gewinnung aus Ephedra vulgaris var. helvetica, erhielt aber nur das mit Ephedrin isomere Pseudoephedrin $C_{10}H_{15}NO$ vom Schmp. 116—117°. Zur Untersuchung diente dem Verf. dann Ephedrin, welches aus von E. Merck bezogenem käuflichen Ephedrinhydrochlorid gewonnen wurde. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als ein sirupartiges Liquidum, welches nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Es lässt sich sowohl direct, als auch mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Ueber Aetzkalk getrocknet, schmilzt es bei 40°. Aus den weiteren Versuchen des Verf. geht hervor, dass das Ephedrin weder eine Keton- noch eine Aldehydgruppe enthält, und dass das in der Molekel des Ephedrins enthaltene Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe vorhanden ist. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ephedrinchlorhydrat entsteht die Monoacetylverbindung $C_{10}H_{14}(C_2H_3O)NO.HCl$; bei der Einwirkung von Benzoylchlorid wurde die Dibenzoylverbindung $C_{10}H_{16}(C_6H_5CO)_2NO$ gebildet. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 481.) s

Hydrolyse des Oxyhämoglobins durch Salzsäure.

Von Emil Fischer und Emil Abderhalden.

Da sich Pröscher, welcher sich bisher allein mit der totalen Hydrolyse des Oxyhämoglobins beschäftigt hat, mit der alten Methode für die Isolirung der Aminosäuren begnügen musste, so sind seine Resultate nicht allein lückenhaft, sondern auch zum Theil unsicher geblieben. Ganz anders gestaltet sich das Resultat der Hydrolyse, wenn zur Isolirung der Monoaminosäuren die fractionirte Destillation der Ester verwendet wird. Mit Hülfe dieser Methode gelang es, in reinem Zustande Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin und α-Pyrrolidincarbonsäure zu isoliren und auch annähernd das Mengenverhältniss derselben zu bestimmen. Mit demselben Grade von Genauigkeit war es möglich, die Abwesenheit von Glykokoll festzustellen. Rechnet man dazu noch das von Pröscher nachgewiesene Tyrosin, so ergiebt sich bereits

[5]) Lieb. Ann. Chem. *1845.* **55**, 146.
[6]) Journ. prakt. Chem. *1898.* **57**, 295.

die Anwesenheit von 7 Monoaminosäuren in der Molekel des Globins. Da ausserdem noch Diaminosäuren vorhanden sind, und da auch das Vorhandensein von Oxyaminosäuren, auf die bisher nicht geprüft wurde, keineswegs unwahrscheinlich ist, so ergiebt sich, dass in der That die Molekel des Globins eine ähnlich complicirte Zusammensetzung haben muss, wie man sie für die nicht krystallisirbaren Proteïnstoffe nach den hydrolytischen Spaltungsproducten bisher annahm. — Aus den im experimentellen Theile dieser Arbeit erhaltenen Resultaten ergiebt sich in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen bei anderen Proteïnstoffen, dass ausser α-Pyrrolidincarbonsäure das Alanin und Phenylalanin regelmässige Bestandtheile der Proteïnmolekel sind. Ihnen begegnet man in der That häufiger als dem Tyrosin und Glykokoll, die früher als besonders verbreitete Aminosäuren betrachtet wurden. Sie werden an biologischer Bedeutung nur übertroffen durch das Leucin, welches ebenso regelmässig in den Proteïnstoffen vorhanden ist, aber an Menge in der Regel überwiegt. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **36**, 268.) ω

Ueber Morphigenin und Epiosin. Von F. Vahlen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3044.)

Ueber einige Ammoniumverbindungen. 10. Mittheilung: Ueber Oxydihydromethylphenylacridin. Von Hermann Decker. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3068.)

Ueber Amidooxydiphenylamine und analoge Körper. Von R. Gnehm. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3085.)

Ueber die Constitution der Pseudonitrole und über einige Bromnitrosokohlenwasserstoffe. Von O. Piloty und A. Stock. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3093.)

Ueber Halogennitrosoverbindungen des Diketocyklohexamethylens und eine secundäre Nitrosoverbindung. Von O. Piloty und H. Steinbock. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3101.)

Ueber das *p*-Oxytriphenylcarbinol. (II. Mittheil.) Von A. Bistrzycki und C. Herbst. Hierüber wurde bereits in kurzen Zügen berichtet[7]). (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3133.)

Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate der Zucker und die Synthese der Glykoside. (III. Mittheilung.) Von Emil Fischer und E. Frankland Armstrong. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3153.)

Ueber den 2,6-Dimethyl-4-chlornicotinsäureäthylester. Von A. Michaelis und R. Hanisch. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3156.)

Ueber die Einwirkung von Mucobrom- und Mucochlorsäure auf Benzamidin. Von Franz Kunckell und L. Zumbusch. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3164.)

Ueber die Einwirkung von Benzamidin auf β-Brom-ω-benzylacetophenon. Von F. Kunckell u. O. Sarfert. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3169.)

Ueber das 1,2-Diketopentamethylen (Cyklopenten-2-on-1-ol-2) und Derivate. Von W. Dieckmann. (D. chem. Ges Ber. *1902*. **35**, 3201.)

Synthetische Versuche mit Hippurazid. Von Th. Curtius. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3226.)

Ueber 4-Methylbenzylazid. Von Th. Curtius und A. Darapsky. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3229.)

Ueber Benzalhydrazine $R.CH:N.NH_2$. Von Th. Curtius und H. Franzen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3234.)

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Anisol. Von W. Feuerstein und A. Lipp. Hierüber ist bereits im Wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung"[8]) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3252.)

Ueber Azaldoxime und Hydrazidine. Von Hugo Voswinckel. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3271.)

Darstellung und Eigenschaften einiger Chinolinbasen des Fluorens und Fluorenons. Von O. Diels und Otto Staehlin. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3275.)

Ueber die Nitrirung des 2-Aminofluorens. Von O. Diels, Emil Schill und Stanley Tolson. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3284.)

Ueber die Monoäther der 2-werthigen Alkohole. Von M. H. Palomaa. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3299.)

Ueber die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. Von B. Flürscheim. (Journ. prakt. Chem. *1902*. **66**, 321.)

Ueber die Einwirkung von arylsulfinsauren und arylthiosulfonsauren Salzen, sowie Thiophenolaten auf Phthalylchlorid. Von J. Troeger und V. Hornung. (Journ. prakt. Chem. *1902*. **66**, 345.)

Benzocyanaldoxim und Abkömmlinge. Von M. R. Zimmermann. (Journ. prakt. Chem. *1902*. **66**, 353.)

Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton und Auramin. Von Otto Zohlen. (Journ. prakt. Chem. *1902*. **66**, 387.)

Ueber einige Pyridinverbindungen von Metallsalzen organischer Säuren. Von F. Reitzenstein. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **32**, 298.)

Die Dissociation der Verbindung aus Jod und Thioharnstoff. Von Hugh Marshall. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh *1902*. **24**, III, 231.)

Ueberführung des Atropins in *d*- und *l*-Hyoscyamin. Von T. Amenomiya. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 498.)

Ueber die Betaïne des Isochinolins und Chinolins. Von H. Ihlder. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 504.)

Zur Kenntniss der Jodirungsproducte der Albuminstoffe II. Von C. H. L. Schmidt. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **36**, 343.)

[7]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 939. [8]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 161.

4. Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nach der Methode von Noll.

Von W. P. Kaschkadamow.

Aus den Untersuchungen des Verf. ergiebt sich, dass die Methode von Noll empfindlicher ist als die von Trommsdorff. Bei kleinen Salpetersäuremengen im Wasser werden nach Noll die genausten Resultate erhalten, da hierbei die Farbentöne am besten unterschieden werden können. Bei grösseren Mengen werden tiefe Farbentöne erhalten, wobei besonders bei schlechter Beleuchtung bedeutende Fehler entstehen können. In solchen Fällen soll das Untersuchungsobject stets gehörig verdünnt werden. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawija *1902*. **12**, 491.) α

Ueber die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse. (Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.)

Von E. Knoevenagel und E. Ebler.

Den Verf. ist es gelungen, für die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zwei Trennungswege ausfindig zu machen, die von den bisher in dieser Gruppe üblichen in vielen Punkten wesentlich abweichen, und bei denen auch bei den qualitativen Trennungen nach Möglichkeit quantitative Verfahren zur Anwendung gelangen. Durch Combination von Fällungen in natronalkalischer, ammoniakalischer und saurer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen und auch von Wasserstoffsuperoxyd haben sich zwei Trennungsverfahren als brauchbar erwiesen, die eingehend beschrieben werden, auf deren Einzelheiten aber verwiesen werden muss. Man erhält bei dieser Art der Trennung, die verschiedene wesentliche Vorzüge besitzt, ganz andere Untergruppen als bei dem sonst üblichen Verfahren. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3055.) β

Die Bestimmung der Phosphorsäure mittels Ammoniumphosphormolybdates.

Von George Paul Baxter.

Die vom Verf. erhaltenen Resultate sind folgende: 1. Der durch Zusatz einer Lösung eines Phosphates zu einem Ueberschusse von Molybdänsäure gebildete Niederschlag besitzt die Formel $(NH_4)_3PO_4 . 12 MoO_3$. 2. Der Niederschlag occludirt im Augenblicke der Fällung Ammoniummolybdat und absorbirt später noch mehr von diesem Salz. Die Menge des letzteren schwankt beträchtlich mit der Concentration des in Lösung befindlichen nicht dissociirten Ammoniummolybdates und der Zeit, während welcher der Niederschlag in Berührung mit der Lösung bleibt. 3. Das occludirte Ammoniummolybdat verliert den grösseren Theil seines Ammoniaks bei 290°, so dass der Ueberschuss am Gewicht des Niederschlages, nachdem er auf diese Temperatur erhitzt worden ist, dem Molybdäntrioxyd zuzuschreiben ist. 4. Unter bestimmten Bedingungen besitzt die Occlusion einen constanten Werth. Dieser ist für verschiedene Bedingungen bestimmt worden, so dass das Gewicht des Niederschlages für die Bestimmung der Phosphorsäure benutzt werden kann. 5. Die günstigsten Bedingungen für genaue Analysen sind folgende: Die Lösung muss etwa 1 dg Phosphorsäureanhydrid in 50 ccm enthalten. Wenn viel Salpetersäure zugegen ist, so muss der grössere Theil durch Abdampfen entfernt werden. Das Phosphat muss unter kräftigem Rühren in eine solche Menge gewöhnlicher Molybdänsäure eingegossen werden, dass wenigstens 50 ccm im Ueberschusse über die für die Fällung der Phosphorsäure theoretisch erforderliche Menge vorhanden sind, wobei beide Lösungen Zimmertemperatur haben müssen. Nach etwa 16-stünd. Stehen muss der Niederschlag mit 10-proc. Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, in einen Goochtiegel gebracht und wenigstens 2 Std. auf 300° erhitzt werden. Aus dem Gewichte des Niederschlages kann der Ueberschuss an Molybdänsäure gefunden werden, indem man zuerst eine angenäherte Bestimmung des Phosphorsäureanhydrides ausführt. Der genaue Procentgehalt des Phosphorsäureanhydrides kann dann aus einer vom Verf. aufgezeichneten Curve gefunden werden. Um die Fällung zu beschleunigen, kann man Ammoniumnitrat zusetzen. 10 g auf 100 ccm Molybdänsäure genügen, um innerhalb einer Stunde vollkommene Fällung hervorzubringen. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **28**, 298.) γ

Eine neue Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym und ihre Anwendung auf die Analyse des Monazites.

Von Floyd J. Metzger.

Nach den Versuchen des Verf. fällt eine gesättigte Lösung von Fumarsäure in 40-proc. Alkohol Thorium vollkommen aus neutralen Lösungen aus, denen 40 Proc. ihres Volumens Alkohol zugesetzt sind, während unter diesen Bedingungen die einzigen anderen Metalle, welche Fällung geben, Zirkon, Erbium, Silber und Quecksilber sind. Diese Fällung dient als eine genaue und rasche Trennung des Thoriums von den anderen Erden im Monazit, und durch ihre Anwendung kann Thoriumoxyd in etwa $^1/_3$ der Zeit bestimmt werden, welche von den jetzt in Gebrauch befindlichen Methoden erfordert wird, und mit gleicher, wenn nicht grösserer Genauigkeit. Da das Verhältniss Thorium : Kohlenstoff im fumarsauren Thorium 1 : 4 ist, so reagiren Thorium und Fumar-

säure zu gleichen Molekeln. Mit Hülfe des Gebläses werden weisse Dämpfe aus dem im Schiffchen nach der Verbrennung des fumarsauren Thoriums im Sauerstoffstrome hinterbleibenden Thoriumoxyd erzeugt. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 901.) *γ*

Ueber eine neue quantitative Trennung des Eisens vom Zirkon und das Superoxyd des Zirkons.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von H. Geisow und P. Horkheimer.

Die Thatsache, dass Zirkonsalzlösungen bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd durch Alkali nicht gefällt werden, gestattet leicht die analytische Trennung vom Eisen. Giebt man zu einer verdünnten Lösung, die ein Gemisch der beiden Salze enthält, die etwa 3—4-fache Menge käuflichen Wasserstoffsuperoxydes und versetzt dieses Gemisch dann mit der ca. 10—12-fachen Menge des zur Fällung von Eisen nöthigen Alkalis (das aluminiumfrei sein und in Lösung das specifische Gewicht 1,25—1,3 haben muss), so zeigt sich nach dem entsprechenden Verdünnen, Stehenlassen in der Kälte (ca. $^1/_2$ Std.) und Filtriren, dass der Niederschlag alles Eisen enthält, während in das Filtrat eisenfreies Zirkon gegangen ist. Ebenso einfach und bequem ist die Trennung des Eisens vom Zirkon mit Hülfe von Natriumsuperoxyd. Ausserdem konnten die Verf. feststellen, dass der in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entstehende Niederschlag, dem Bailey[9]) die Formel Zr_2O_5 giebt, sich aus einer wässerigen Lösung von Zirkonsulfat nur bei sehr starker Concentration und Anwendung von 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd abscheidet. Im Gegensatze zu Bailey, der auch aus stark schwefelsauren Lösungen mit concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd sofort einen Niederschlag beobachtet haben will, stellen die Verf. fest, dass bei Gegenwart von 30 Proc. freier Schwefelsäure das Superoxyd des Zirkons erst nach 24-stünd. Stehen ausfällt, dagegen bei Abstumpfung der Säure mit Natriumacetat der Niederschlag gleich auftritt, da er in Essigsäure unlöslich ist. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 372.) *δ*

Ueber quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung.

(I. Mittheilung.)

Von M. Dittrich und C. Hassel.

Bei längerem Erhitzen einer sauren Lösung eines Mangansalzes mit Ammoniumpersulfat wird, wie Marshall[10]) gezeigt hat, das Mangan als Superoxyd ausgeschieden, ohne dass sich dabei wesentliche Mengen von Permanganat bilden. Diese Reaction geht ebenfalls bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure vor sich und verläuft, wenn keine Halogenwasserstoffsäuren zugegen sind, bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen quantitativ. Sie lässt sich aber auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von einer Reihe anderer Metallsalze zur quantitativen Fällung des Mangans anwenden, ohne dass nur eine Spur des fremden Metalles mitgerissen wird. Die Verf. berichten in vorliegender Mittheilung über die Trennung des Mangans von Magnesium, von Zink und von Aluminium. Zu ihren Bestimmungen benutzten die Verf. eine filtrirte 10-proc. Lösung von Ammoniumpersulfat. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3266.) *β*

Die jodometrische Bestimmung von Wismuth als Chromat.

Von E. Rupp und G. Schaumann.

Die möglichst wenig freie Säure enthaltende Wismuthlösung wird unter Umschwenken in ein bekanntes Volumen einer ca. 5-proc. Kaliumchromatlösung genau ermittelten Jod- bezw. Thiosulfat-Titers gebracht. Das Fällungsgemisch wird auf ein entsprechend gewähltes Raummaass (50—200 ccm) mit Wasser verdünnt, mehrmals kräftig durchgeschüttelt und nach 10 Min. abfiltrirt. Nachdem man sich an einem Theile des Filtrates überzeugt hat, dass Ammoniak keine Trübung von Wismuthydroxyd hervorbringt, also Kaliumchromat in hinreichendem Ueberschusse vorhanden war, bestimmt man in 20—50 ccm des Filtrates den CrO_3-Ueberschuss jodometrisch zurück. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 362.) *δ*

Beiträge zur Analyse des Eisens.

Von Naske.

Zu der gleichnamigen Veröffentlichung von F. Bischoff[11]) macht Verf. folgende Bemerkungen: Bei Benutzung von verdichtetem Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenstoff-Rückstandes von der Aufschliessung des Roheisens mit Kupferchloridchlorammoniumlösung darf man nicht saugen und gleichzeitig den Sauerstoffcylinder gebrauchen. In Bezug auf die Phosphorbestimmung empfiehlt Verf. salpetersaure Lösung und Auswägen des Phosphormolybdat-Niederschlages. Bei der Schwefelbestimmung nimmt Verf. den entwickelten organischen Schwefel als Methylsulfid $(CH_3)_2S$ an. Da diese Verbindung durch Behandlung mit Chlor in Chlorsubstitutionsproducte übergeht, so wird nach der Bischoffschen Methode das Natronlauge-Röhrchen überflüssig, da die Schwefelverbindungen, welche durch die Bleilösung nicht absorbirt werden, niemals nach dem Passiren des Chlorröhrchens als Schwefelsäure aufgefangen werden können. Da Bischoff empfiehlt, die schwefelhaltigen Gase in Silbersalzlösung aufzufangen, so bemerkt Verf., dass beim Lösen von Eisen in verdünnter Salzsäure sich ausser Schwefelwasserstoff noch Arsen-, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickeln, die schwarzes metallisches Silber abscheiden, wodurch die Schwefelbestimmungsmethode zu hoch ausfallen müsse. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 1134.) *u*

Beiträge zur Analyse des Eisens.

Von Felix Bischoff.

Zu vorstehender Ausführung Naske's führt Bischoff an: Das Auswägen des Phosphormolybdat-Niederschlages sei ungenau, da bei höherer Temperatur Molybdänsäure mit ausfalle und der Phosphorgehalt des Niederschlages dementsprechend schwanke. Verf. bestreitet die von Naske angegebene Zusammensetzung der organischen Schwefelverbindung und behauptet, dass dieselbe durch das freie Chlor in Schwefelsäure umgewandelt werde und dementsprechend auch in Kalilauge aufgefangen werden könne. In Betreff der Silbermethode wird auf Ledebur verwiesen, welcher angiebt, dass Eisen bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure Arsen nicht abgiebt. Hinsichtlich der Entwickelung von Phosphor-, Arsen- und Siliciumwasserstoff glaubt Verf., dass Salzsäure und Schwefelsäure ganz verschieden einwirken, er führt einen Versuch an und giebt eine Erklärung hierfür. Zum Schlusse giebt Verf. eine Reihe Analysenresultate; es sind dies Zahlen, erhalten durch Bestimmung des im Silberniederschlage enthaltenen Schwefels und durch Bestimmung des Silbers im Niederschlage und der daraus berechneten Schwefelmenge. Beide Zahlenreihen stimmen sehr gut überein. Praktisch sind also die von Naske vermutheten Fehlerquellen ohne Bedeutung. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 1136.) *u*

Bestimmung des Glycerins durch Jodsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Von M. Bernard.

Verf. hat mit der obigen, von M. A. Chaumel empfohlenen Methode keine guten Resultate erzielt. Das Glycerin wird nicht vollständig durch die Jodsäure zersetzt, da es mit der Schwefelsäure Glycerinester bildet, die sogar durch eine mehrmalige Behandlung mit Wasser kaum verseift werden. (Pharm. Central-H. *1902.* **43**, 541.) *s*

Ueber die quantitative Bestimmung des Glykogens.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von E. Salkowski.

Die Schwierigkeiten, welche bei der Glykogenbestimmung in der Leber zu überwinden sind, fallen nach den Angaben des Verf. theils ganz fort, theils sind sie ausserordentlich vermindert, wenn man sich davon frei macht, die Leber im frischen Zustande zu extrahiren oder zu zerkochen, sie vielmehr einer vorbereitenden Behandlung unterwirft. Diese besteht darin, dass man die Leber in geeigneter Weise zerkleinert, mit absolutem Alkohol, dann mit Aether extrahirt und sie so in ein feines Pulver verwandelt. Ein Verlust an Glykogen ist dabei kaum zu befürchten; auch kann man den Alkoholauszug verdunsten, die Quantität des darin enthaltenen Zuckers bestimmen und auf Glykogen umrechnen. Das bei sorgfältigem Arbeiten erhaltene Leberpulver unterscheidet sich in sehr vortheilhafter Weise von der frischen Leber. Es löst sich verhältnissmässig leicht in 2—3-proc. Kalilauge; die alkalische Lösung giebt, mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, hierauf erst mit 60-proc., dann mit starkem Alkohol etc. gewaschen, ein allerdings stark aschehaltiges Glykogen, das nur Spuren von Stickstoff enthält. Die Elementaranalyse ergab für das 8 Std. bei 105° getrocknete Präparat, auf aschefreie Substanz berechnet, C = 43,63 Proc., H = 6,61 Proc. Auch im künstlichen Magensafte löst sich die so vorbereitete Leber sehr schnell. Bei Anwendung von 5 g des Pulvers fand Verf. weder in dem bei der Verdauung nach 46 Std. bleibenden Rückstande, noch in dem beim Aufkochen der nahezu neutralisirten Lösung entstandenen Coagulum Glykogen, auch nicht in Spuren. Aus dem auf etwa 150 ccm eingedampften Filtrate fällte das doppelte Volumen Alkohol aschehaltiges Glykogen aus, das nur Spuren von Stickstoff enthielt, und dessen Lösung durch Brücke'sches Reagens + Salzsäure nicht gefällt wurde. Die Elementaranalyse dieses Glykogens ergab 44,46 Proc. C und 6,40 Proc. H, Zahlen, die besser mit der Formel $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmen. In vielen Fällen wird man aber auf die Isolirung des Glykogens ganz verzichten, dasselbe vielmehr sofort in Traubenzucker überführen und diesen bestimmen können. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **36**, 257.) *ω*

Die Brauchbarkeit des Fettbestimmungsapparates „Lactoskop".

Von Franz Lauterwald.

Dieser Apparat ist im Principe ein Cremometer, bei welchem man zur schnelleren und vollkommeneren Abscheidung des Rahmes die Centrifugalkraft benutzt hat. Der Apparat soll gestatten, ohne chemische Vorkenntnisse, ohne Pipetten etc. Milchfettbestimmungen ausführen zu können, die ebenso genau sind wie die Resultate mit anderen bewährten Methoden. Das Arbeiten mit dem neuen Apparate besteht darin, dass man die Milch in kleine Glasröhrchen von ca. 5 mm Durchmesser und 10 cm Länge hineinfüllt, kurze Zeit in einem mit Wasser

[9]) Chem. Soc. *1886*, 149.
[10]) Chem. News *1901.* **83**, 76.
[11]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 214.

gefüllten Blechbehälter auf 65° C. anwärmt und darauf 20—30 Min. lang im Alfa-Separator bei 5600 Touren in der Minute ausschleudert, worauf dann die Länge des abgeschiedenen Rahmpfropfens mittels eines Messapparates (Mikrometers) gemessen wird. Verf. hat zahlreiche vergleichende Bestimmungen mit dem neuen Apparate und der Gerber'schen Methode ausgeführt und kommt zu dem Schluss, dass die Lactoskop-Resultate in Bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit den nach bewährten Methoden erhaltenen nicht als gleichwerthig zu erachten sind, immerhin ist der Apparat für die Praxis zur Ausführung von Massenfettbestimmungen nicht zu verwerfen. Die Untersuchung mit dem Lactoskop ist recht einfach und wenig zeitraubend, so dass man in der Lage ist, eine möglichst häufige Controle des Fettgehaltes in der Milch auszuführen. Abweichungen von 0,2—0,25, ja sogar 0,3 Proc. kommen ab und zu vor, doch hat der Apparat für die Praxis immerhin eine Bedeutung. (Milch-Ztg. *1902*. **31**, 625.) *ω*

Beitrag zum chemischen Studium des Leders.

Von Ed. Nihoul.

Bei der Wasserbestimmung von Leder trat schon nach $1^1/_2$—2-stünd. Erhitzen auf 120—122° Gewichtsconstanz ein, während dies beim Erhitzen auf 100—105° erst nach 11 Std. annähernd der Fall war. Verf. beschreibt einen einfachen Extractionsapparat zur Fettbestimmung im Leder. Bei der Bestimmung des „Wasserlöslichen" hat sich weder bei Anwendung des Koch'schen, noch des Procter'schen, noch des vom Verf. angegebenen Extractionsapparates aus 20 g Lederpulver mit 1 l das Wasserlösliche vollständig ausziehen lassen. Die wässerigen Auszüge einiger Leder enthielten Stickstoff. Dieser Stickstoff stammte aus den Gerbmaterialien, bei welchem folgende Mengen an löslichem, organischem Stickstoff gefunden wurden: Eichenrinde 0,055 und 0,0248 Proc., Sumach 0,0825 und 0,0952 Proc., Fichtenrinde 0,056 Proc. Nach der Extraction mit 3 l Wasser wurden keine Nichtgerbstoffe, sondern nur noch gerbende Substanzen ausgezogen und zwar in constanter Menge. Bei der Concentration der wässerigen Auszüge ergab sich beim directen Einkochen in offenen Porzellanschalen die geringste Gerbstoffzerstörung. Bei der Bestimmung der Hautsubstanz nach Kjeldahl weist der Verf. darauf hin, dass die nöthige Dauer des Erhitzens mit Schwefelsäure abhängig ist von der Form, in welcher der Stickstoff in der organischen Substanz vorhanden ist, und hält zur quantitativen Feststellung der Hautsubstanz im Leder die ursprünglich von Kjeldahl angegebene Methode mit Permanganat in folgender Form für die schnellste und einfachste: 0,6—0,7 g von Fett und Extract befreites Leder werden $^1/_2$ Std. mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure gekocht, nach dem Erkalten mit etwa 10 dicken Krystallen von Kaliumpermanganat versetzt und bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 250 ccm Wasser verdünnt, 150 ccm 30-proc. Natronlauge und eine bestimmte Menge Zinkstaub hinzugefügt und in $^3/_4$ Std. etwa die Hälfte der Flüssigkeit in vorgelegte $\frac{n}{5}$-Schwefelsäure destillirt. (Collegium, Ledermarkt *1902*, 250, 256, 266.) *π*

Zur Hautpulverfrage.

Von Johannes Pässler.

Das Freiberger Hautpulver enthält im Durchschnitt von 6 Proben 18,00 Proc. Wasser, 0,23 Proc. Asche, 0,36 Proc. Fett, 68,86 Proc. Hautsubstanz und 12,55 Proc. Cellulose. Verf. schlägt vor, an das Hautpulver folgende Anforderungen zu stellen: Bei einem Wassergehalte von 18 Proc. nicht unter 11,5 Proc. Stickstoff, als Beimischung nur reine Cellulose, nicht mehr als 5 mg Hautlösliches. Bei der Analyse darf das Hautfiltrat weder mit Eisenacetatlösung eine Färbung, noch mit kochsalzhaltiger Leimlösung eine Trübung geben. (D. Gerber-Ztg. *1902*. **45**, 92.) *π*

Rasche Schätzung des Wassergehaltes von Füllmassen und Sirupen.

Von Sachs.

Man zieht von den ermittelten Graden Brix die Polarisation ab, berechnet aus dem als Differenz gefundenen scheinbaren Nichtzucker N den wahren Nw gemäss der Formel $Nw = 0{,}9 \times N$ und erhält aus 100 — Pol — Nw den Wassergehalt; der Factor 0,9 muss zeitweise durch Trockenbestimmungen controlirt werden. (Sucr. Belge *1902*. **31**, 78.) *λ*

Zum optischen Inversionsverfahren.

Von Buisson.

Zur Entfärbung dunkler Lösungen empfiehlt Verf. kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung, von der auf 100 ccm, die 20 g Melasse enthalten, 20—100 ccm, meist 50—80 ccm nöthig sind; er hat diese stets sehr bewährt befunden. Was den Einfluss der Temperatur anbelangt, so soll man auch noch die Zehntelgrade berücksichtigen, nicht nur (wie meist üblich) die ganzen. Verf. berechnete zwei Tabellen, aus denen zwischen 15 und 25° C., für $^1/_{10}$° fortschreitend, die Werthe für 100 : (144—0,5 t) und 100 : (142,6—0,6 t) unmittelbar abgelesen werden können. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 273.)

Aehnliche Tafeln stellten, was dem Verf. entgangen zu sein scheint, schon Baumann, sowie Casamajor auf (s. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten 1895, S. 795). Meist benutzt man aber Hammerschmidt's Correcturformel (ebd. S. 796): $J_{20} = Jt + 0{,}0038\ S\ (20-t)$. *λ*

Einwirkung von Mikroorganismen auf einige chemische Normallösungen.

Von Heinrich Beck.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchung bildete die Beobachtung, dass Lunge-Zeckendorff'sche Lösung (Natriumcarbonat-Phenolphthaleïnlösung zur CO_2-Bestimmung) beim Aufbewahren sich in verhältnissmässig kurzer Zeit entfärbte. Es fanden sich darin reichlich Bakterien und zwar hauptsächlich der weit verbreitete Wasserbewohner Bac. fluorescens liquefaciens. Wurden für die Lösung nur sterile Reagentien und sterile Gefässe benutzt und diese luftdicht verschlossen, so blieben die Lösungen unverändert, nach Impfung mit B. fluorescens liquefaciens entfärbten sie sich und blieben auch auf Zusatz von neuem Phenolphthaleïn farblos. Es liess sich erweisen, dass der Bacillus nicht das Phenolphthaleïn angreift, sondern durch Entwickelung von Kohlensäure die Alkalität der Lösung verändert. Sterilisirte Lösung erscheint Jahre lang haltbar. — Es schliessen sich hieran Versuche mit Oxalsäurelösungen ($\frac{n}{10}$). Beim Aufbewahren am Lichte zersetzten sich sterilisirte wie andere Lösungen; im Dunkeln halten sich sterile unverändert, während mit Schimmelpilzen inficirte sich verändern, immerhin aber weniger als bei gleichzeitigem Zutritt des Lichtes. — In $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung hält sich Bac. fluorescens liquefaciens lange lebensfähig; er scheint aber die Lösung nicht zu zersetzen, denn Aenderungen des Titers wurden sowohl in sterilen, als auch in geimpften Lösungen ganz schwankend befunden. — In $\frac{n}{10}$-Salzsäure wurden gelegentlich Mycelflocken von Penicillium glaucum gefunden. Einen Einfluss auf den Säuregehalt scheint dieser Schimmelpilz nicht auszuüben. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [I] **32**, 649.) *sp*

Die Anwendung der Polarimetrie auf die Bestimmung der Weinsäure in Handelsproducten. Von Edgar B. Kenrick und Frank B. Kenrick. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 928.)

Ueber die quantitative Trennung von Maltose und Lactose. Von Charles J. Boyden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 993.)

Zur Technik der qualitativen Faecesanalyse. Von Oefele. (Pharm. Central-H. *1902*. **43**, 527.)

Die Anwendung der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode in der Gerberei als Mittel, die Gerbung und Fertigstellung von Sohlleder zu controliren. Von J. G. Parker. (Collegium, Ledermarkt *1902*, 236, 248.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber das sauerstoffhaltige Wasser „Oxygen" vom hygienischen Standpunkte.

Von A. J. Lunjak.

In Petersburg gelangt ein angeblich mit Sauerstoff und Kohlensäure beladenes Wasser in den Handel, welches als diätetisches Mittel angepriesen wird. Bei genauerer Untersuchung erwies es sich aber, dass dasselbe nur 0,38 Vol.-Proc. Sauerstoff enthält. Da der Preis sehr hoch und der Sauerstoffgehalt gering ist, sollte das Wasser eigentlich keine Beachtung finden. (Farmaz. Westn. *1902*. **6**, 318.) *a*

Borsäuregehalt der Weine.

Von F. Schaffer.

Es ist zur Zeit kaum mehr zu bezweifeln, dass der Wein normalerweise stets kleine Mengen von Borsäure enthält. Trotzdem kann nach den Untersuchungen des Verf. das jüngst von Hebebrand[12]) vorgeschlagene colorimetrische Verfahren als ausreichend betrachtet werden, da zur Conservirung des Weines mindestens 1 g Borsäure pro 1 l zugesetzt werden muss. Dem gegenüber kommen die kleinen, natürlich vorkommenden Mengen nicht in Betracht, da Zusätze von 0,05—0,1 g pro 1 l zwecklos sein würden. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1902*. **40**, 478.) *s*

Die Halphen'sche Reaction und ihr Werth für Butteruntersuchungen.

Von J. Sjollema und J. Tulleken.

Nach den Versuchen der Verf. kann auch eine reine Butter die Halphen'sche Reaction geben, wenn die Kühe, welche die zur Bereitung der Butter verwendete Milch lieferten, mit Baumwollsamenmehl gefüttert werden. Im Allgemeinen tritt die Halphen'sche Reaction, welche von einer Baumwollsamenfütterung herrührt, nur schwach auf. Bei einer Butter wurde jedoch eine so starke Rothfärbung erhalten, dass man ohne Kenntniss der Sachlage unzweifelhaft auf einen Zusatz von Baumwollsamenöl hätte schliessen müssen. Spectroskopisch ist ein Beweis, ob die Rothfärbung nach Halphen von gefüttertem Baumwollsamenmehl oder von einem Zusatze von Baumwollsamenöl herrührt, ebenfalls nicht zu erbringen, da das Auftreten der Absorptionsbänder von der Temperatur und der Dauer des Erhitzens abhängt. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. *1902*. **5**, 914.) *st*

[12]) Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. *1902*. **5**, 55.

Zur Kenntniss des Erdnussöles.

Von J. Schnell.

Verf. hält die Baudouin'sche Reaction zum Nachweise von Sesamöl im Erdnussöle für zu scharf, denn es gaben nicht nur alle im Kleinhandel gekauften, sondern auch garantirt reine Erdnussöle diese Reaction, während man mit Zinnchlorür nach dem Soltsien'schen Verfahren keine Reaction erhielt, trotzdem nach dieser Arbeitsweise noch 1 Proc. Sesamöl nachgewiesen werden kann. Es dürfte sich daher zum Nachweise einer wirklichen Verfälschung des Erdnussöles mit Sesamöl empfehlen, die Baudouin'sche Reaction durch das Verfahren von Soltsien zu ersetzen. Die Jodzahlen des Erdnussöles fand Verf. in einigen Fällen niedriger als die in der Literatur angeführten Zahlen. So zeigten westafrikanische Erdnussöle Jodzahlen von 84,4 und 85,7; bei ostindischen Erdnussölen wurden dagegen höhere Jodzahlen von 89,7 und sogar 95,0 beobachtet. Nach ihren niedrigen Jodzahlen müssen die afrikanischen Erdnussöle aus fast reinem Oleïn bestehen. Für die Bestimmung der Jodzahl empfiehlt Verf. die von Hanuš benutzte Lösung[13]). (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. *1902.* **5**, 961.) *st*

Ueber den Oelgehalt von Baumwollsamen verschiedener Provenienz, cultivirt in Centralasien.

Von D. Tschernewski.

Zur Bestimmung wurden die Samen mit Aether im Soxhlet-Apparate extrahirt und im Kohlensäurestrome getrocknet. Der Oelgehalt betrug in Proc.:

Amerikanische Samen, aus Andishan	23,46
„ „ „ Upland	21,19
Egyptische Samen	23,35
Bucharische Samen, 1. Muster	17,15
„ „ 2. „	17,75

Die Samen zeigten bedeutende makroskopische Unterschiede. (Westnik shirow. weschtsch. *1902.* **3**, 272.) *a*

Ueber einige die Ergebnisse der Malzanalyse beeinflussende Umstände.

Von E. Prior.

Bei Maischversuchen im Kleinen wurde die Wirkung der Diastase bei verschiedener Maischconcentration geprüft und hierbei gefunden, dass sehr dicke Maischen die vollständige Verzuckerung der Stärke durch Diastase verhindern können, dass zur vollständigen Verzuckerung der Malzstärke ein gewisses Verhältniss zwischen Malz und Wasser nothwendig ist, und dass der Zuckergehalt im Würzeextract bei langsam verlaufender Verzuckerung höher ist als bei schnellerer Verzuckerung des Malzes. Es wurde ferner beobachtet, dass die concentrirten Maischen, welche nach beendigtem Maischverfahren sofort abgekühlt und erst nach dem Abkühlen mit der üblichen Wassermenge bis zum Gewichte von 450 g versetzt worden waren, eine andere Extractausbeute ergaben als die Maischen, welche nach beendeter Maischung sofort mit kaltem Wasser verdünnt und gemischt, hierauf abgekühlt und dann erst durch Zugabe von Wasser auf das Gewicht von 450 g gebracht wurden. Verf. führte eine Reihe von Maischversuchen mit hellem und dunklem Malz, sowie mit Fein- und Grobschrot unter Verwendung verschiedener Wassermengen aus, durch welche die früher gemachten Beobachtungen bestätigt wurden. Es wurde dadurch auch der Beweis geliefert, dass das in der Wiener Vereinbarung vorgeschriebene Quantum Einmaischwasser von 200 ccm, sowie die Vorschrift, die Maischen nach beendeter Verzuckerung sofort aufzufüllen, dann abzukühlen und zu wägen, die höchst mögliche Extractausbeute bei der Analyse ergeben, dass aber auch von diesen Vorschriften nicht im Geringsten abgewichen werden darf, wenn die Resultate richtig und übereinstimmend ausfallen sollen. (Bayer. Brauerjourn. *1902.* **12**, 287.) *ρ*

Zur Theobrominbestimmung im Cacao.

Von P. Welmans.

Verf. empfiehlt folgende Abänderung des Decker'schen Verfahrens als vorzüglich: 5 g nicht entfettetes Cacaopulver oder 10 g Chocolade werden mit 5 g gebrannter Magnesia und 300 ccm Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben von 600 ccm während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann lässt man im Wasserbade stehen, bis die suspendirten Stoffe sich gesenkt haben, und dann wird durch ein Asbestfilter filtrirt. Auf den Rückstand im Kolben giebt man zweimal je 200 ccm siedendes Wasser und wäscht durch Decantiren aus. Schliesslich wird der ausgekochte Rückstand in den Trichter gebracht und mittels einer Saugpumpe die Flüssigkeit abgesogen, wobei man die Masse nach und nach mit einem Hornspatel zusammendrückt. Dann wird der Trichterinhalt in den Kolben zurückgebracht, 2 g gebrannte Magnesia hinzugefügt und nochmals wie oben behandelt. Die gesammelten Flüssigkeiten werden über Seesand zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand in einem heissen Mörser möglichst fein gerieben, in einem Erlenmeyer-Kölbchen 3—4 mal eine halbe Stunde mit 100 ccm Chloroform ausgekocht und abfiltrirt. Das Chloroform wird abdestillirt und kann von Neuem verwendet werden. Der Rückstand wird in Ammoniak gelöst, in eine gewogene Platinschale gespült, zur Trockne verdampft etc. (Pharm. Ztg. *1902.* **47**, 858.) *s*

[13]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 332.

6. Agricultur-Chemie.

Versuche über die Behandlung des Stallmistes mit Kalk.

Von O. Reitmair.

Verf. bespricht zunächst die in den letzten Jahren über die Conservirung des Stallmistes ausgeführten Versuche und kommt zu dem Schlusse, dass es nicht rationell ist, den Harn mit dem Kothe und der Einstreu zu vereinigen, dass vielmehr das Gegentheil anzustreben ist. Denn der Harn ist ein für sich leicht zu conservirendes und werthvolles Product, aber auch der harnlose Mist repräsentirt eine gewaltige Masse von Pflanzennährstoffen, die ohne grosse Mühe erhalten werden können. Eine Hauptfrage erscheint dem Verf., ob Stallmist aus Koth und Stroh allein einen wirksamen Dünger darstellen kann, und ob es lohnend ist, einen solchen zu conserviren. Es war dem Verf. daher sehr erwünscht, dass in Steinitz im Jahre 1900 Stallmistconservirungsversuche mit Scheideschlamm ausgeführt werden konnten, um die Frage der Kalkwirkung auf den Stallmist bei einfacher Versuchsanordnung im gewöhnlichen landwirthschaftlichen Betriebe, Lagern im Felde, zu studiren. Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass es sich um recht bedeutende Nährstoffmengen handelt, welche im Koth und Streustroh zu erhalten und zu conserviren sind. Es entsprach bei einer Düngung von 300 Ctr. auf 1 ha diesem Quantum etwa das Doppelte, also 600 Ctr. des aus dem Stalle geschafften, noch nicht gelagerten Mistes. Darin sind enthalten:

	Vor der Lagerung	nach der Lagerung
Stickstoff	247 kg	204 kg
Phosphorsäure	171 „	164 „
Kali	582 „	400 „

Durch die angegebene Menge Stallmist werden also ganz erhebliche Mengen Kali in den Boden gebracht, und dieses Kali ist ausserordentlich leicht löslich, wie Verf. gefunden hat. Während der Lagerungszeit des Stallmistes sind sehr bedeutende Mengen organischer Substanz zersetzt worden; die Gegenwart von kohlensaurem Kalk war auf diese Zersetzung von keinem Einfluss. Ebenso sind die Stickstoffverluste im Stallmiste mit und ohne Kalkzusatz nicht sehr von einander verschieden. Auch die Verluste an Phosphorsäure und Kali sind in allen Fällen dieselben. Die Kaliverluste sind sehr bedeutend und auf Versickern des in Wasser gelösten Kalis zurückzuführen. Verf. hat gefunden, dass in dem Stallmiste vor dem Lagern über 60 Proc. des Kalis in wasserlöslicher Form vorhanden waren, von dem Kali des Stallmistes nach dem Lagern sogar über 70 Proc. Es findet beim Lagern des Stallmistes jedenfalls eine Art Aufschliessung des Kalis statt. Verf. fand ferner, dass es gelingt, durch Auswaschen von fein zermahlenem Stroh bis über 90 Proc. der gesammten Kalimenge in Lösung zu bringen, während von der Phosphorsäure nur 50 Proc., vom Stickstoff nur 20 Proc. auf diese Weise gelöst wurden. Die Wasserlöslichkeit des Stickstoffs im Stallmiste betrug nur 8 Proc. Nach diesen Ermittelungen besteht beim Lagern des Stallmistes auf freiem Felde die Hauptgefahr in den hohen Kaliverlusten. Der kohlensaure Kalk ist nach diesen Versuchen als ein Conservirungsmittel für den Stallmist nicht anzusehen, soweit ähnliche Verhältnisse in Betracht kommen, d. h. wenn der Stallmist mit Stroheinstreu und ohne besonderen Jauchezusatz gewonnen wurde und mit einem Feuchtigkeitsgehalte von ca. 75 Proc. lagerte. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Oesterr. *1902.* **5**, 1107.) *ω*

Einfluss des Abblattens auf die Rübe.

Von Claassen.

Aus seinen Versuchen, die aber weiterer Ergänzung bedürfen, schliesst Verf., dass das Abblatten, sowie analoge Verletzungen der Blätter, z. B. durch Hagelschlag, zwar das Wachsthum und daher die Gewichtsentwickelung der Rübe stark schädigen, den procentischen Zuckergehalt aber im Allgemeinen nicht merklich vermindern. (Ztschr. Zuckerind. *1902.* **52**, 843.) *λ*

Zusammensetzung und Verdaulichkeit der getrockneten Kartoffeln.

Von O. Kellner (Ref.), J. Volhard und Fr. Honcamp.

Die Verf. haben ein Muster getrocknete Kartoffeln geprüft, welches die Actien-Maschinenbauanstalt vorm. Venuleth & Ellenberger in Darmstadt auf Wunsch zur Verfügung gestellt hatte. Das Präparat stellte ein gelblich gefärbtes, von kleinen Brocken und Kartoffelschalen durchsetztes, griesartiges Mehl dar, welches, mit kaltem Wasser angerührt, rasch zu einem weichen Brei von dem Geruche und Geschmacke der gekochten Kartoffeln aufquoll. Die mikroskopische Untersuchung liess nur die Formelemente der Kartoffeln erkennen und zeigte, dass die Stärkekörnchen, offenbar in Folge der Einwirkung des beim Trocknen entstehenden Dampfes, ihre ursprüngliche Form verändert hatten. Die procentische Zusammensetzung war folgende:

Wasser	6,95 Proc.	Rohfett	0,28 Proc.
Rohproteïn	7,46 „	Rohfaser	1,23 „
Stickstofffreie Extractstoffe	80,38 „	Mineralstoffe	3,70 „

(Reineiweiss 6,19 Proc.)

Aus den Zahlen geht hervor, dass aus den Kartoffeln ein Theil des Fruchtwassers entfernt worden ist, was jedoch nicht als ein Nachtheil anzusehen ist, da die unangenehme, die Verdauungsorgane reizende Wirkung der rohen Kartoffeln grösstentheils den löslichen Bestandtheilen

der Knollen zuzuschreiben ist. Behufs Feststellung der Verdaulichkeit der getrockneten Kartoffeln wurden Fütterungsversuche mit 2 Hammeln ausgeführt; es wurden verdaut von

der Trockensubstanz . .	80,1 Proc.	dem Rohfett	— Proc.
„ organischen Substanz	81,5 „	den stickstofffreien Extractstoffen . . .	92,0 „
dem Rohproteïn . . .	19,5 „	der Rohfaser	— „

Danach stellt sich der Gehalt der untersuchten getrockneten Kartoffeln an verdaulichen Nährstoffen auf 1,5 Proc. Rohproteïn und 71,3 Proc. Kohlenhydrate. Nach den Berechnungen Kellner's im vorigen Jahre, die auch für die Gegenwart noch zutreffend sind, beträgt der Marktpreis des verdaulichen Rohproteïns 24,1 Pf, der der verdaulichen Kohlenhydrate 14,3 Pf für 1 kg. Danach berechnet sich der Geldwerth für 100 kg getrocknete Kartoffeln von vorliegender Beschaffenheit auf 10,56 M. Die getrockneten Kartoffeln können sicher ohne Nachtheil an die Stelle der sonst in gekochtem oder gedämpftem Zustande zur Verfütterung gelangenden Kartoffeln treten. (D. landw. Pr. *1902*. **29**, 691.) *ω*

Ueber die verschiedenen Formen des Kalkes in Pflanzen. Von K. Aso. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902*. **5**, 239.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber Tropfengewichte.

Von F. Eschbaum.

Die Brüsseler Conferenz zur einheitlichen Gestaltung stark wirkender Arzneimittel sprach sich u. A. für einen Tropfenzähler mit einer Abtropffläche von 3 mm aus. Demgegenüber betont der auf diesem Gebiete durch eine Reihe von Arbeiten bekannte Verf., dass eine Abtropffläche von 5 mm die einzig brauchbare sei. Bei kleineren findet Adhäsion an der äusseren Wand, bei grösseren unvollkommene Benetzung der Abtropffläche statt. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 867.) *s*

Das Anethol des Arzneibuches.

Von Th. Andrae.

Das vom D. A.-B. IV an Stelle des ätherischen Anisöles eingeführte reine Anethol ist für die Praxis unbrauchbar. Sobald es etwas kälter wird, scheidet sich in allen Mixturen, die Liq. Ammonii anisatus enthalten, das Anethol in grossen Krystallen aus, die auf der Zunge oder im Schlunde schmelzen und ein heftiges Brennen verursachen. Es ist das Anethol wieder durch Ol. Anisi zu ersetzen. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 761.) *s*

Ueber Helmitol und Theocin.

Von A. Eichengrün.

Helmitol ist die Hexamethylentetramin- (Urotropin-) Verbindung der Anhydromethylencitronensäure und unterstützt diese durch ihre Fähigkeit, im Organismus die Methylengruppe in Form von Formaldehyd abzuscheiden. Es bildet farblose, wohlausgebildete Krystalle, die bei 163° sich zersetzen. In therapeutischer Hinsicht soll es dem Urotropin überlegen sein. — Theocin ist im Fabrikbetriebe synthetisch dargestelltes Theophyllin oder 1,3-Dimethylxanthin. Durch die synthetische Darstellung kann die Pflanzenbase Theophyllin nunmehr zu einem relativ billigen Preise in den Handel gebracht werden. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 866.) *s*

Ueber Aristochin und Mesotan.

Von A. Eichengrün.

Aristochin, der neutrale Kohlensäureester des Chinins,

$$CO<\begin{matrix}O-C_{20}H_{23}N_2O\\O-C_{20}H_{23}N_2O\end{matrix},$$

bildet ein geschmackloses, in Wasser unlösliches, weisses Pulver. Es ist in Aether schwer, in Chloroform und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 189°. Es ist ein verbessertes Chininpräparat mit 96,1 Proc. Chinin und zeigt verstärkte Chininwirkung mit aufgehobenen oder doch abgeschwächten Nebenwirkungen. — Mesotan, der Methoxymethylester der Salicylsäure $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOCH_2.OCH_3\end{matrix}$, ist eine gelbliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 162° bei 42 mm Druck. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Oelen in jedem Verhältnisse löslich. Es soll therapeutisch werthvoll sein als äusserliches Mittel in öliger Lösung bei rheumatischen Affectionen, indem es sehr leicht resorbirt wird. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 857.) *s*

Ueber die Bestandtheile des Calmusöles. I.

Von H. Thoms und R. Beckstroem.

In Ergänzung ihrer vorläufigen Mittheilung[14]) theilen die Verf. ihre eingehenden Untersuchungen eines von Schimmel & Co. gelieferten Calmusöles mit (spec. Gew. 1,0254 bei 20°, Drehung bei 26° im 2 cm-Rohre = —0,68°, geht in der Hauptmenge zwischen 272° und 340° über). Es wurden nachgewiesen an freien Säuren *n*-Heptylsäure und Palmitinsäure, an Phenolen Eugenol (als Benzoyleugenol), an veresterten Säuren Palmitinsäure und Essigsäure. Der Riechstoff wurde erkannt als Asarylaldehyd. Bei der weiteren Verarbeitung des Oeles durch fractionirte Destillation wurden noch erhalten: ein in Nadeln krystallisirender Körper der Formel $C_{15}H_{26}O_2$ vom Schmp. 168°, den die Verf. mit dem Namen Calameon bezeichnen *(s. nachstehendes Referat)*, und Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$ (Schmp. 61°). Bei der Behandlung mit concentrirter Arsensäure- oder Phosphorsäure-Lösung wird das Asaron (3 Mol.) polymerisirt zum Parasaron, $(C_{12}H_{16}O_3)_3$. Nach der Entfernung des Asarons wurden noch zwei Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{22}$ isolirt, von denen der aus den höher siedenden Antheilen erhaltene nach links, der aus den niedriger siedenden nach rechts dreht. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3187.) *β*

[14]) Chem.-Ztg. Repert. *1901*. **25**, 125.

Ueber das Calameon des Calmusöles.

Von H. Thoms und R. Beckstroem.

Das aus den höchstsiedenden Antheilen des Calmusöles erhaltene Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, das in glänzenden, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen vom Schmelzp. 168° krystallisirt, ist weder ein Alkohol, Aldehyd, Keton, noch eine Säure oder ein Phenolester. Es muss also ein Sauerstoff mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein und innerhalb eines cyklischen Ringes stehen. Dies bestätigt auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat, durch die eine einbasische, 4 Atome Sauerstoff enthaltende Säure $C_{15}H_{24}O_4$ (Schmelzp. 138°) entsteht. In grösserer Menge wurde aber hierbei eine Säure $C_{15}H_{26}O_5$ erhalten, die Calameonsäure, säulenförmige Krystalle, die unter Gasentwickelung bei 153° schmelzen. Beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkte verliert die Calameonsäure 1 Mol. Wasser, so dass ihr die Formel $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$ zuzuschreiben ist. Die wasserfreie Säure, aus wenig Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 136° und zeigt sich identisch mit der oben genannten Säure $C_{15}H_{24}O_4$ vom Schmelzp. 138°. — Durch Erwärmen mit 50-proc. Schwefelsäure geht das Calameon unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ über, den die Verf. Calamen nennen. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Siedep. 144° bei 15,5 mm Druck. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 3195.) *β*

Weitere Untersuchungen über gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.

Von D. Holde.

Nachdem zuerst in festen natürlichen Fetten, nämlich 1889 in der Butter und 1896 im Mkanifette, das Vorkommen gemischter Glyceride ermittelt worden war, hatte Verf. vor etwa Jahresfrist zum ersten Male auch in einem flüssigen Fette, nämlich dem Olivenöle, die Gegenwart von etwa 1,5 Proc. eines gemischten Glycerides von der eigenartigen Zusammensetzung $C_3H_5<\begin{matrix}(C_{17}H_{33}O_2)_2\\C_{18}H_{33}O_2\end{matrix}$, entsprechend dem bisher noch unbekannten Oleodidaturin oder Oleodimargarin, nachgewiesen. Verf. hat sich bei der weiteren Untersuchung des Olivenöles überzeugt, dass aus der ätherischen Lösung dieses Oeles selbst bei bis — 50° C. getriebener Abkühlung immer nur ein einziges bei Zimmerwärme noch festes, im gereinigten Zustande bei etwa + 30° schmelzendes, rein weisses Glycerid ausfällt und obige Zusammensetzung hat. Er hat bewiesen, dass ein einheitliches gemischtes Glycerid und nicht etwa ein sogenanntes eutektisches Gemisch oder eine feste Lösung von 2 Th. Trimargarin und 1 Th. Trioleïn oder je 1 Th. Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn vorlag. Die weiteren Untersuchungen betrafen die Natur der in dem Glyceride enthaltenen Säure $C_{17}H_{31}O_2$, insbesondere die Beziehungen ihrer Eigenschaften zu denjenigen der von Krafft synthetisch gewonnenen Margarinsäure und der im Daturaöle von Gérard aufgefundenen Daturinsäure, sowie die Frage, in welcher Form die nicht als $C_3H_5<\begin{matrix}(C_{17}H_{33}O_2)_2\\C_{18}H_{33}O_2\end{matrix}$ vorhandenen festen Säuren des Olivenöles gebunden sind. Verf. berichtet über die bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche, welche noch weiter fortzusetzen sind. (Mittheil. Kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin *1902*. **20**, 62.) *γ*

Daturaöl. (1. Mittheilung.)

Von D. Holde.

Das bisher noch nicht auf seine Eigenschaften untersuchte fette Oel der Samen des Stechapfels, Datura Strammonium, hat Verf. anlässlich der Untersuchung gemischter Glyceride im Olivenöle, bei denen er auf eine Säure der Formel $C_{17}H_{31}O_2$ stiess, näher geprüft. 16,7 Proc. Oel können aus dem lufttrockenen Samen durch Extraction mit Benzol gewonnen werden. Das Alkaloid des Samens, das Daturin, geht bei der Extraction nicht in das Oel mit über. Das Oel war grünlich- bis bräunlich-gelb, roch eigenartig, setzte in der ersten Zeit des Stehens auffällig viel flockigen dunklen, zum Theil ganz harzigen Bodensatz ab und musste daher zur Klärung mehrfach filtrirt werden. Es hatte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,9175 und fing schon, kurze Zeit auf 0° C. abgekühlt, an zu gelatiniren, bei —5° C. war es nach ganz kurzer Abkühlung im Reagensglase dünnsalbig, nicht fliessend, bei —15° ziemlich zähe. Bei 50° trocknete das Oel schon nach 13-stünd. Erhitzen in dünner Schicht zu einer festen Haut ein, während es bei Zimmerwärme in dünner Schicht noch nach 23 Tagen völlig flüssig blieb

und erst nach 35 Tagen theilweises Fest- und Starkklebrigwerden zeigte, dann aber bald ganz eintrocknete. Die Jodzahl betrug 113, die Verseifungszahl 186. Aus den festen Säuren des Oeles wurden bisher durch häufiges Fractioniren mittels Magnesiumacetates ausser der schon bekannten Daturasäure $C_{17}H_{34}O_2$ vom Schmelzp. 55° C. noch eine Säure vom Molecular-gewichte 261 und dem Schmelzp. 60—62°, sowie eine Säure vom Schmelzpunkt 53—54° und über 286 liegendem, aber noch nicht constant erhaltenem Moleculargewichte abgeschieden. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Mitth. Königl. techn. Versuchsanst., Berlin *1902.* **20**, 66.) *δ*

Saflor.

Von W. Gomilewski.

Der Saflor, dessen Blüthen durch ihren Gehalt an Karthamin für die Seidenfärberei von einiger Bedeutung sind, wird auch wegen seines ölreichen Samens als Oelfrucht cultivirt. Verf. berichtet über die Erfolge dieser Cultur in Russland, die besonders im Ssaratow'schen Gouvernement in den letzten Jahren durch den Grafen Uwarow eingeführt worden ist. Verf. macht genaue Angaben über die für die Cultur erforderlichen Bedingungen und über die Pflanze selbst, woraus zu ersehen ist, dass bei guter Cultur von einer Dessjätine ca. 100 Pud Samen geerntet werden können. Der Oelgehalt derselben beträgt 25 Proc., und es werden bei der ersten Pressung 19 Proc., bei der zweiten $^3/_4$ Proc. erhalten. Die Pressrückstände lassen sich als gutes Viehfutter verbrauchen, sind aber nur wenig zusammenhaltend und daher nicht transportfähig. Das Oel ist dem Sonnenblumensamenöle sehr ähnlich zusammengesetzt und trocknend, im Uebrigen ist seine Zusammensetzung nur wenig kekannt. Der Preis des Oeles ist kein fester, dürfte aber dem des Sonnenblumenöles gleich sein. Die Pflanzen vertragen andauernde Trockenheit gut, was für eine Cultur derselben in Süd- und Ostrussland eine äusserst günstige Eigenschaft ist. (Westnik shirow. weschtsch. *1902.* **3**, 235.) *α*

Materialien zur Pharmakologie von Vaccinium vitis Idaea.

Von A. M. Karger.

Verf. resümirt seine eingehende Arbeit etwa, wie folgt: Ausser Eiweissstoffen giebt es in den Blättern keine stickstofthaltigen Substanzen. Das Fett und das Wachs der Blätter sind, entgegen der Meinung Oelze's, als zwei verschiedene Körper zu betrachten. Es kann angenommen werden, dass eine kleine Menge Urson in den Blättern vorhanden ist. An organischen Säuren sind in den Blättern vorhanden Weinsäure und Chinasäure in grösseren Mengen, Benzoësäure und Salicylsäure wurden nicht gefunden. Da das Ericolin bei den bekannten Abscheidungsmethoden einer Zersetzung unterliegt, kann die von Thal u. A. angegebene Formel nicht als zutreffend angenommen werden. Den von Oelze gefundenen Aldehyd hält Verf. für Ericinol. Der Gehalt an Arbutin nimmt gegen den Herbst zu und erreicht in dieser Zeit sein Maximum. Der Gehalt an Hydrochinon ist verhältnissmässig gross, die reine Gerbsäure der Blätter hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{29}O_{10}$ und giebt beim Schmelzen mit Alkali Hydrochinon. Die vorhandenen Mengen Arbutin, Hydrochinon und Gerbsäure stehen im Zusammenhange mit einander und erhöhen sich gegen den Herbst hin. Trockene und heisse Sommer sind für die Bildung besonders günstig, daher ist ihr Gehalt in den Blättern schwankend. Der wässerige Auszug der Blätter enthält Arbutin, Hydrochinon, Gerbsäure, Chinasäure, Ericolin, Ericinol, Gallussäure und wahrscheinlich auch Ellagsäure. Die beiden letzteren scheinen sich beim Auslaugen durch Zersetzung der Gerbsäure zu bilden, da sie unmittelbar nicht gefunden wurden. Die beste Zeit zur Einsammlung der Blätter ist der September, und das Trocknen hat bei gewöhnlicher Temperatur zu erfolgen, da bei höherer Temperatur merkliche Veränderungen vor sich gehen. Die Blüthen von Vaccinium vitis Idaea enthalten weder Salicylsäure, noch Benzoësäure, wohl aber Hydrochinon, wenn auch weniger als die Blätter. Die Früchte dagegen enthalten Benzoësäure. Grosse Mengen der Blätter rufen toxische Erscheinungen hervor, bedingt durch den Gehalt an Hydrochinon. Durch letzteres wird die Bildung von Harnsäure im Körper eingeschränkt, daher können die Blätter bei Rheumatismus wirksam sein. Die rationellste pharmaceutische Form für die Anwendung der Blätter wäre ein Extract. fluid. aq. calid. par., ein Präparat, welches haltbar ist und sich wohl dosiren lässt. Unerlässlich wäre eine Bestimmung des Hydrochinongehaltes, da derselbe in den Blättern schwankend ist. (Diss. Dorpat 1902.) *α*

Zur Chemie des Parakautschuks.

Von C. Harries.

Verf. berichtet eingehend über seine Versuche über den Abbau des Parakautschuks durch die Oxyde des Stickstoffs. Weiter hat er das Verhalten der Myrcens $C_{10}H_{16}$ bei der Polymerisation untersucht. Durch seine Versuche ist zweifellos die nahe Verwandtschaft des Myrcens zum Isopren und Kautschuk festgestellt. Das bei der trockenen Destillation des Parakautschuks auftretende Dipenten ist nach Ansicht des Verf. secundärer Natur und rührt her von Isopren oder Diisopren, welche bei diesem pyrogenen Zerfalle primär auftreten. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3256.) *β*

---

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Können Alkohole der Methanreihe als Nährmittel von grünen Pflanzen verwerthet werden?

Von S. Sawa.

Das Resultat der Versuche des Verf. ist, dass Methylalkohol in 0,1-proc. Lösung als Nährmittel wirkt, und dies war während der ersten 10-tägigen Periode deutlich sichtbar, in welcher anorganische Nährmittel zugesetzt wurden, so dass die anorganischen Nährstoffe, welche vorher absorbirt wurden, allein wirksam gewesen waren. Aethylalkohol hatte weniger Nährwerth, während Butyl- und Isobutylalkohol verzögernd auf das Wachsthum einwirkten. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902.* **5**, 247.) *γ*

Untersuchungen über die Stickstoffgewinnung und Eiweissbildung der Schimmelpilze. 3. Mittheilung: Die Verarbeitung von Nitro- und Hydrazinderivaten und von aromatischen Stickstoffverbindungen. — Schlussbetrachtungen.

Von F. Czapek.

Als Prüfungsmaterial diente, wie bei den früheren Versuchen, Aspergillus niger. Derselbe wächst auf Nitraten ganz gut, am besten auf Ammoniumnitrat. Schwaches Wachsthum findet auch auf Nitromethan statt. Methylhydrazin ist als Stickstoffquelle verwendbar, wenn auch das Wachsthum dabei nicht ganz normal ist, Phenylhydrazin ist unbrauchbar. Oxime werden als Stickstoffquelle nicht verwerthet. Aminophenole sind brauchbar, am schlechtesten die meta-Verbindung; ebenso gut wie *p*-Aminophenol nährt auch 2,4-Diaminophenol; alle diese Substanzen werden nur dann verwerthet, wenn gleichzeitig Zucker als Kohlenstoffquelle dargeboten wird. Auch dann nährt *o*-Aminobenzaldehyd nur schlecht, *o*-Aminoacetophenon gar nicht. Von den ebenfalls nur bei Gegenwart von Zucker verwendbaren Aminobenzoësäuren wird die meta-Verbindung am besten ausgenutzt, sie stehen sämmtlich weit hinter den aliphatischen Aminosäuren zurück. Als Kohlenstoffquellen sind die aromatischen Substanzen sämmtlich nur von geringem Werthe, von hohem indessen die hydroaromatischen. Dagegen sind eine ganze Reihe von Ammoniumsalzen aromatischer Säuren gute Stickstoffquellen, und zwar ohne Beziehung zur elektrolytischen Dissociation. Heterocyklische Stickstoffverbindungen scheinen nur ausnahmsweise geeignet. Von Cyan- und Sulfocyanverbindungen zeigte Rhodannatrium einigen Nährwerth. Von den aliphatischen Aminosäuren war schon früher gezeigt worden, dass sie als Stickstoffnahrung annähernd gleichwerthig, als Kohlenstoffnahrung ungleichwerthig sind. Ihre Bedeutung für die Eiweisssynthese beruht danach auf der Stickstoffgruppe, und ein Vorzug besteht dann, wenn die Gruppe $CH_2.NH_2$ noch mit einem oder mehreren C-Atomen in Verbindung steht. Als Kohlenstoffnahrung haben sich die Hexosen allen überlegen erwiesen; ihnen nahe stehen die Hexite. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902.* **3**, 47.) *sp*

Neue chemische Studien über die Milch und ihre Derivate. Irrthümliche Angaben über die mittlere Menge der Lactose. Das Lactosin, ein nicht vergährbares und optisch inactives, aber Fehling'sche Lösung reducirendes Kohlenhydrat. Zusammensetzung der Frauenmilch.

Von Frédéric Landolph.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf Milch und Kefir. Sie ergaben, dass die bisher angegebene mittlere Menge Milchzucker (48 g in 1 l) zu hoch ist und auf 33 g erniedrigt werden muss. Der Fehler rührt daher, dass die Bestimmung stets durch die Reduction der Fehling'schen Lösung erfolgte, während Verf. sie mit dem Wild'schen Polaristrobometer vornimmt. Bei jener Methode verursacht das Lactosin den scheinbaren Mehrbetrag. Dieses Kohlenhydrat ist es, das durch die Kefirfermente invertirt und dadurch gährfähig wird, während Lactose durch sie keine Veränderung erleidet. Bei der Inversion von Lactose durch Mineralsäuren wird die Molekel vollkommen zu Glykose aufgespalten, die Entstehung von Galaktose wird bestritten. Ebenso wird der invertirende Einfluss der Milchsäure bestritten. In Frauenmilch findet sich Lactosin reichlicher als in Kuhmilch, sie macht dort nahezu die Hälfte der reducirenden Substanzen aus. Beweismaterial für die vorstehenden Behauptungen ist in der Abhandlung nicht angeführt. (Les nouv. remèdes *1902.* **18**, 457.) *sp*

Eine klinische Methode zur Quecksilberbestimmung im Harne.

Von Schumacher II und W. Jung.

Nach den Versuchen des Verf. liefert das von Farup für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers im Harne vorgeschlagene Verfahren keine einwandfreien Resultate, da das Quecksilber im Harne zum Theile in solchen Verbindungsformen vorhanden ist, dass es erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch Zinkstaub quantitativ abgeschieden wird. Auch die neuste Methode von Jolles, nach welchem das Quecksilber unter Verwendung von vergoldetem Platinblech als Amalgam aus der Lösung niedergeschlagen werden soll, führt nicht zum Ziele, denn ein grosser Theil des Quecksilbers scheidet sich nicht auf dem vergoldeten Platinbleche, sondern am Boden des Gefässes ab; ausserdem kann das auf dem Golde niedergeschlagene Quecksilber mit

Salpetersäure nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Auch dem Verfahren von Malkes schenken die Verf. kein Vertrauen, da es wahrscheinlich erscheint, dass ein Theil des organisch gebundenen Quecksilbers der Fällung mit Eiweiss entgeht. Für eine rasche und zugleich zuverlässige quantitative Bestimmung des Quecksilbers im Harn empfehlen die Verf. das colorimetrische Verfahren. Hierbei wurde beobachtet, dass mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemachte Quecksilbersalzlösungen mit Schwefelwasserstoff nicht so starke Färbungen geben wie saure Lösungen. Bei der Ausführung der Bestimmung arbeitet man, wie folgt: 500 ccm Harn erhitzt man nach Zusatz von 50 ccm conc. Salzsäure und 5 g chlorsaurem Kalium zum Sieden und giebt zu der auf etwa 80° abgekühlten Flüssigkeit 12 g reines geraspeltes Zink. Ist die Hauptreaction vorüber, so werden weitere 3 g Zink hinzugefügt und die Flüssigkeit unter bisweiligem Umschütteln 2 Stunden bei Seite gestellt. Alsdann giesst man die über dem Zink und dem gebildeten Zinkamalgam stehende Lösung ab, wäscht das Amalgam zweimal mit Wasser aus, welches ebenfalls decantirt wird, lässt hierauf etwas verdünnte Kalilauge auf das Zinkamalgam einwirken, giesst nach dem Verdünnen mit Wasser wieder ab und wäscht noch zweimal aus. Das Zinkamalgam, sowie das überschüssige Zink werden jetzt in 50 ccm verdünnter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 70—80° mit 5 ccm Alkohol versetzt, welcher das freie Chlor am besten zerstört, und hierauf abermals zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, setzt einige ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzu und füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. Als Vergleichsflüssigkeit dient entweder eine Sublimatlösung oder eine Farbstofflösung, deren Ton auf eine mit Schwefelwasserstoff versetzte Quecksilbersalzlösung eingestellt ist. Der Vergleich der Färbungen soll erst 10 Minuten nach Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers angestellt werden. Auf diese Weise sind noch 0,6 mg Quecksilber, oder bei Verwendung von 1 l Harn noch 0,3 mg nachweisbar. (Ztschr. anal. Chem. *1902*. **41**, 461.) *st*

Ueber Vorkommen und Nachweis von Fruchtzucker in den menschlichen Körpersäften.

Von C. Neuberg und H. Strauss.

Während die Fructose schon seit dem Jahre 1832 als Product des Pflanzenreiches bekannt ist, steht ihr Vorkommen im Thierkörper nicht mit dem gleichen Grade von Sicherheit fest. Die Erkennung der Fructose ist gerade hier, wo es sich stets nur um kleine Mengen handelt, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Der eine der Verf. hat ein neues und sicheres Verfahren zur Erkennung und Isolirung des Fruchtzuckers mitgetheilt, welches auf der Fähigkeit des asymmetrischen Methylphenylhydrazins beruht, nur mit Fructose, nicht aber mit Glykose, Mannose oder Chitosamin das charakteristische Fructosemethylphenylosazon zu liefern. Die einzige andere natürlich vorkommende Hexose, die Sorbose, giebt mit dieser Hydrazinbase nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln eine ölige Verbindung, von der das entsprechende Derivat des Fruchtzuckers leicht zu trennen und zu unterscheiden ist. Die Verf. beschreiben die Methode, die sie für den vorliegenden Zweck ausgearbeitet und bewährt gefunden haben; sie haben eine Anzahl von Ex- und Transsudaten, sowie Blutserum auf Lävulose untersucht. In 5 Fällen konnte Fructose isolirt werden, in den Fällen mit negativem Ergebnisse ist die Menge des Fruchtzuckers entweder sehr gering gewesen, oder es darf der Eintritt der Rothfärbung bei der Resorcinprobe in Anbetracht ihrer Vieldeutigkeit nicht auf Lävulose bezogen werden. Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich mit Sicherheit, dass sich sowohl im menschlichen Blutserum, als auch in anderen menschlichen Gewebsflüssigkeiten, wenn auch nicht stets, so doch in gewissen Fällen Lävulose einwandfrei nachweisen lässt, und zwar ist es gleichgültig, ob man vorher Lävulose dargereicht hat oder nicht. Nach Lävulosedarreichung hatten die Verf. ein positives Ergebniss, während sie ein solches ohne vorausgegangene Verabreichung von Lävulose vermissten. Man ist also unter geeigneten Bedingungen im Stande, eine alimentäre Lävulosämie zu erzeugen, bezw. den a priori vorhandenen geringen Lävulosegehalt der menschlichen Körpersäfte vorübergehend zu steigern. Die Verf. haben hier u. A. zum ersten Male den sicheren Beweis für das Vorkommen von Fruchtzucker in den menschlichen Gewebssäften geliefert. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **36**, 227.) *ω*

Die Goldzahl und ihre Verwerthbarkeit zur Charakterisirung von Eiweissstoffen.

Von Fr. N. Schulz und R. Zsigmondy.

Als Goldzahl hat Zsigmondy diejenige Anzahl von Milligrammen Colloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm einer gut bereiteten hochrothen Goldlösung vor dem nach Zusatz von 1 ccm 10-proc. Chlornatriumlösung sofort oder nach kurzer Zeit eintretenden Farbenumschlage nach Violett oder dessen Nüancen zu bewahren. Es werden nun Vorschriften für die Bereitung der Goldlösung und für die Ausführung der Versuche gegeben, und es wird gezeigt, dass die Goldzahl ebenso wie andere physikalische oder chemische Eigenschaften zur Charakteristik der Eiweisskörper benutzt werden kann, wobei sie in einigen Fällen viel auffälligere Unterschiede erkennen lässt. So beträgt sie für

Globulin	0,02—0,05	Fraction III (amorphes Albumin und Ovomucoid)	0,03—0,06
Ovomucoid	0,04—0,08	Merck's Albumin	0,1—0,3
Krystallisirtes Albumin	2—8	Frisches Eierklar	0,08—0,15

Besonders hoch ist also die Goldzahl des krystallisirten Albumins, und dieses Verhalten giebt ein gutes Mittel an die Hand, Gegenwart und ungefähre Beschaffenheit von Verunreinigungen des Albumins zu entdecken. Solche Verunreinigungen (Bestandtheile der amorphen Fractionen des Eieralbumins) sind Conalbumin, Ovomucoid und ein weiterer „verunreinigender" Körper, der sich dadurch auszeichnet, dass er in der Goldlösung eine violette Trübung hervorruft und somit die Bestimmung der Goldzahl hindert. Die Albuminate sämmtlicher untersuchten Eiweisskörper, mit Ausnahme des krystallisirten Albumins, haben annähernd gleiche Goldzahl. — In einer weiteren Mittheilung beschreibt Schulz eine zu den Versuchen benutzte automatische Pipette zum raschen Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902*. **3**, 137.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Beziehungen der schwefelhaltigen Eiweissabkömmlinge. I. Mittheilung: Ueber die Constitution des Cystins.

Von E. Friedmann.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Hornspähnen in Anlehnung an das Verfahren von Embden hergestellt, vom Tyrosin durch fractionirte Ausfällung aus der Ammoniaklösung durch Eisessig getrennt. Neu dargestellt wurde der salzsaure Aethylester, der auf 1 Mol. $C_{10}H_{20}N_2O_4S_2$ 3 Mol. Salzsäure enthält, und Cystinhydantoinsäure in Form des Baryum- und des Silbersalzes. Die Hauptaufgabe war die Feststellung der zu Grunde liegenden Thiomilchsäure. Durch Behandeln des Cystins mit Natriumnitrit in concentrirter Salzsäure wurde eine Verbindung, nur in unreinem Zustande, erhalten, wahrscheinlich eine Dichlordithiodilactylsäure. Diese wird durch Reduction mit Zinkstaub in eine Thiomilchsäure übergeführt, die durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfat, Benzylchlorid und die Ueberführung in die Dithioverbindung als β-Thiomilchsäure charakterisirt wurde. Nunmehr war noch die Stellung der Aminogruppe zu ermitteln. Durch Oxydation mit Brom lässt sich Cystin in Cysteïnsäure $C_3H_6NSO_4$ überführen, die auf dieselbe Weise auch aus Cysteïn entsteht. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck lässt sich aus dieser Säure unter Abspaltung von Kohlensäure Taurin gewinnen, durch Erhitzen mit Baryt Serin, letzteres allerdings nur in sehr geringer Ausbeute. Es ergiebt sich daraus, dass dem Cysteïn aus Cystin, β-Cysteïn genannt, im Gegensatze zu dem aus Mercaptursäuren die Constitution einer α-Amino-β-thiomilchsäure $SH.CH_2.CH(NH_2).COOH$ zukommt und dem Cystin als dem entsprechenden Disulfid die Constitutionsformel $\begin{array}{l} S.CH_2CH(NH_2).COOH \\ | \\ S.CH_2CH(NH_2).COOH \end{array}$. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902*. **3**, 1.) *sp*

Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Hämoglobin.

Von Friedrich Krüger.

Bekanntlich wird Oxyhämoglobin aus der wässerigen Lösung durch Chloroform ausgefällt. Der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in schwach alkalischen Flüssigkeiten. Nach Formánek soll diese Lösung spectroskopisch sich wie eine Oxyhämoglobinlösung verhalten, das Chloroform also ohne Einwirkung sein. Verf. legt nun dar, dass bei feinerer Untersuchung sich doch wesentliche Unterschiede feststellen lassen. Die alkalische Lösung zeigt zwar zwei Absorptionsstreifen, deren Lage derjenigen von Oxyhämoglobin entspricht. Aber im Gegensatze hierzu erscheint der Streifen β dunkler als α, und beim Verdünnen schwinden beide Streifen gleichzeitig, eher noch α etwas früher. Bei concentrirten Lösungen bemerkt man ausserdem noch einen Schatten, der von α aus über die D-Linie nach Roth hingeht. Dieser Schatten verliert sich, und beide Bänder, namentlich aber α, werden bedeutend dunkler, wenn man eine sehr geringe Menge Schwefelammonium zufügt, es entsteht also dann erst das eigentliche Oxyhämoglobinspectrum. Die Lösung des Chloroformniederschlages in sehr verdünnter Essigsäure liefert ein Spectrum, das dem des Methämoglobins sehr ähnelt, aber den Streifen im blauen Theile zwischen b und F vermissen lässt. Auf Grund dieser ausführlich geschilderten und durch eine Spectraltafel erläuterten Verhältnisse glaubt Verf., dem Chloroform eine besondere Einwirkung auf das Hämoglobin zuschreiben zu sollen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902*. **3**, 67.) *sp*

Ueber den Einfluss des Dickdarminhaltes auf Strychnin.

Von William Salant.

Verf. hat früher gemeinsam mit Meltzer[15]) dargethan, dass bei Thieren trotz Entfernung der Nieren und damit behinderter Ausscheidung durch unterminimale Dosen von Strychnin keine cumulative Wirkung hervorgerufen wird. Es wurde an die Möglichkeit gedacht, dass sich

[15]) Journ. of experim. Med. *1902*, 6.

eine vicariirende Elimination in den Verdauungscanal ausbilde, wie dies für die Ausscheidung von Harnstoff bekannt ist. Als zur Prüfung des Sachverhaltes der Inhalt des Magen-Darmcanales bei in der angegebenen Weise behandelten Kaninchen auf Strychnin untersucht wurde, konnte dasselbe niemals aufgefunden werden. Es ergab sich ferner, dass dies ebenso wenig der Fall war, wenn dem Inhalte direct 1 mg Strychnin beigemengt wurde, während dieselbe Menge in Emulsionen von Gehirn, Leber, Blut etc. stets nachgewiesen werden konnte. Eine Durchsicht der Literatur zeigte, dass in denjenigen gerichtlichen Fällen, wo der Nachweis von Strychnin im Verdauungscanale gelang, meist der Mageninhalt allein untersucht worden ist. Bei getrennter Untersuchung von Inhalt aus den einzelnen Abschnitten des Verdauungscanales war denn auch das dem Mageninhalte beigemengte Strychnin stets nachweisbar, nicht aber im Inhalte von Blind- und Dickdarm und auch nicht, wenn der Mischung von Mageninhalt und Strychnin nachträglich Dickdarminhalt zugefügt wurde. Es muss demnach im Dickdarm etwas existiren, wodurch das Strychnin so verändert wird, dass es mit den bisherigen Methoden chemisch nicht mehr nachgewiesen werden kann. Untersuchungen über das Verhalten des menschlichen Darminhaltes, über quantitative Beziehungen, über das physiologische Verhalten sind im Gange. (Centralbl. inn. Med. *1902.* **23**, 902.) *sp*

Ueber Hämolyse. Studien über die Wirkungsweise des Staphylolysins. Von Heinrich Schur. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902.* **3**, 89.)

Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot. XI. Ueber die Bedeutung der Schälung und Zermahlung des Getreides für die Ausnutzung (Avedyk- und Steinmetz-Verfahren). Von K. B. Lehmann. (Arch. Hyg. *1902.* **45**, 177.)

Weitere Beiträge zur Frage nach der Einwirkung des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes. Von E. Abderhalden. (Ztschr. Biol. *1902.* **43**, 443.)

Die Wirkung des Erepsins und des Darmsaftes auf Toxine und Abrin. Von N. Sieber und C. Schumoff-Simonowski. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **36**, 244.)

Ueber die Niederschlagsbildung in Albumoselösungen durch Labwirkung des Magenfermentes. I. Mittheilung. Von Maria Lawrow und S. Salaskin. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **36**, 277.)

Untersuchung einiger Salze, welche von Caseïn und Paracaseïn mit Säuren gebildet werden: ihre Beziehungen zu amerikanischem Cheddar-Käse. Von L. L. Van Slyke und E. B. Hart. (New York Agric. Exper. Stat., Geneva, Bull. No. 214, S. 53.)

Ueber die elektrische Leitfähigkeit des Harnes in Beziehung zu seiner chemischen Zusammensetzung. Von J. H. Long. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 996.)

Ueber die Alkoholerzeugung bei Phanerogamen. Von K. Takahashi. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902.* **5**, 243.)

Ueber das Vorkommen von Mannan. Von C. Kimoto. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902.* **5**, 253.)

Chemisches über einen eigenthümlichen phanerogamen Parasiten. Von T. Suda. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902.* **5**, 262.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die Abtödtung pathogener Bakterien im Wasser mittels Ozons nach dem System Siemens & Halske.

Von Schüder und Proskauer.

Nach Ohlmüller und Prall sollen die genannten Keime durch das Verfahren völlig vernichtet werden. Deren Versuchsanordnung ist aber nicht einwandfrei, da sie Wasser nur von einem verhältnissmässig kleinen Querschnitte des Ozonisirapparates entnahmen und hiervon zu geringe Mengen für die Untersuchung verwendeten. Die Verf. ozonisirten stets 1 cbm der inficirten Wassermenge, sammelten es im Ueberlaufbehälter, entnahmen nach gründlicher Durchmischung mindestens 20 l und reicherten hierin die etwaigen Keime nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren an. Bei Benutzung des kleinen Laboratoriumsapparates wurde die gesammte ozonisirte Wassermenge (10 l) verarbeitet. Es konnten dann jedes Mal noch überlebende Choleravibrionen festgestellt werden, aber immer nur in einigen der Kolben, auf welche die Wassermenge vertheilt war. Zweifellos hat also das Ozon eine kräftig keimtödtende Wirkung ausgeübt, und das nicht völlig befriedigende Resultat wurde auf ungenügende Berührung der einzelnen Wassertheilchen mit dem Ozon, besonders an den Seiten des Thurmes, zurückgeführt. In der That wurden keine lebensfähigen Choleravibrionen mehr aufgefunden, nachdem der Thurm mit feinkörnigem Material an Stelle der hühnereibis faustgrossen Kiesstücke gefüllt war. Colibacillen wurden auf diese Art gleichfalls völlig vernichtet; Typhus und Ruhr in gut geleiteten Versuchen ebenfalls. Das für die Infection benutzte Wasser war Charlottenburger Leitungswasser von geringer Oxydirbarkeit, bei den Typhusversuchen vor Zusatz der Infectionskeime durch Dampf möglichst sterilisirt. Die Verf. halten es für nothwendig, die Bedingungen für jede einzelne Anlage mit Rücksicht auf die verschiedene Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Wassers besonders zu erproben. (Ztschr. Hyg. *1902.* **41**, 227.) *sp*

Ueber das baktericide Vermögen des Fluorsilbers (Tachiol Paternò) im Vergleich zum Silbernitrat, zur Carbolsäure und zum Sublimat.

Von H. Kerez.

Es wurde in 1-prom. Lösung des Präparates das Testmaterial, angetrocknet an die von Simonetta eingeführten Glasreiter, für bestimmte Zeit eingetaucht, dann mit einem kräftigen Strahle sterilisirten destillirten Wassers gewaschen und dann in Glycerinbouillon bei 37° gehalten. Bei den Prüfungen mit Sublimat wurden die Reiter zunächst mit Schwefelammonium behandelt, um jede Spur von Sublimat zu beseitigen, bei denen mit Silbernitrat wurde zum gleichen Zwecke mit physiologischer Kochsalzlösung behandelt. Für Untersuchungen mit tuberkulösem Sputum als Testmaterial dienten kleine Glasscheibchen; zwischen je zweien von diesen wurde das Material durch Compression und Ausstreichen gleichmässig in dünner Schicht fixirt. Ausser diesem kamen Staphylococcus aureus, Bacillus typhi und die vegetative Form des Bacillus anthracis, sowie dessen Sporen zur Verwendung. Der Tuberkelbacillus widersteht im Sputum sowohl 1-prom. Fluorsilber, als auch 5-proc. Carbolsäure in feuchtem Zustande mindestens 12 Std., auf Glaslamellen angetrocknet auch weit mehr als 3 Std. Im Uebrigen ergab sich, dass das Tachiol in Bezug auf baktericides und sporicides Vermögen dem Silbernitrat ziemlich gleich ist, während beide vom Sublimat in der Sporenvernichtung erheblich übertroffen werden. Carbolsäure weist erst bei 5 Proc. höheres baktericides Vermögen auf als die Silbersalze bei 1 Prom. Zu Gunsten des Tachiols dürften sein geringes Coagulationsvermögen gegenüber Eiweisskörpern und die geringe Giftigkeit sprechen. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [I] **32**, 644.) *sp*

Ueber die Verflüssigung von Mannan durch Mikroben.

Von S. Sawamura.

Verf. beobachtete gelegentlich den Verlust der Viscosität eines gewissen Pflanzenschleimes, welcher bei der Herstellung von japanischem Papiere verwendet wird, und wurde so veranlasst, die Wirkung von Mikroben auf Mannan zu untersuchen. Er fand, dass Bacillus mesentericus vulgatus allein im Stande ist, Mannan zu verflüssigen. Bacillus prodigiosus scheint auch Spuren dieses Enzyms zu enthalten. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902.* **5**, 259.) *c*

Bakteriologische Untersuchungen über Mehlteiggährung.

Von Wilh. Holliger.

Die Ergebnisse der sehr eingehenden Untersuchungen fasst Verf. in folgende Sätze zusammen: 1. In spontan gährendem, aus Mehl und Wasser bereitetem Teige sind in der Regel zwei gasbildende Bakterienarten thätig. Die eine, farblose Colonien bildend, ist identisch mit dem Bacterium levans, die andere, gelbe Colonien bildend, vorläufig als neu zu betrachten. 2. Bacterium levans ist nicht identisch mit Bact. coli, sondern von demselben ohne Schwierigkeit zu unterscheiden: a) durch die Verflüssigung der Gelatine, b) durch die Zusammensetzung des bei der Zuckergährung gebildeten Gases. Weniger zuverlässige Unterscheidungsmerkmale bilden das Aussehen der Gelatineplattencolonien und Intensität und Art der Beweglichkeit. 3. Bei der durch Sauerteig oder Presshefe eingeleiteten Gährung des Teiges spielen gasbildende Bakterien weder bezüglich des Aufgehens, noch sonstwie eine Rolle. Das Aufgehen ist ausschliesslich auf die durch die Hefe hervorgerufene alkoholische Gährung, d. h. auf die dabei entstehende Kohlensäure, zurückzuführen. 4. Die in jedem Sauerteige in ungeheurer Zahl sichfindenden Bakterien sind kräftige Milchsäurebildner, welche die bei der Vermehrung des Teiges durch Mehl und Wasser zugeführten Bakterien in kürzester Zeit vernichten. Verschont bleiben nur Bact. lactis acidi Leichm. und dessen nächste Verwandte; diese sind eben selbst Milchsäurebildner und gehören mit den specifischen Stäbchen des Sauerteiges in dieselbe Gruppe der echten Milchsäurebakterien, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Vertreter aus Zucker keine Gase und überhaupt neben Milchsäure andere Producte in nennenswerther Menge nicht bilden. 5. Die specifischen Bakterien des Sauerteiges gehören der Untergruppe der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien an und stehen dem Bac. acidificans longissimus Lafar nahe. Stäbchen gleicher Art fanden sich auch in grosser Menge in allen darauf untersuchten Presshefeteigen. 6. Zwischen Sauerteig und Presshefeteig besteht bezüglich der bei der Gährung betheiligten Organismen kein Unterschied. In beiden ist die Hefe das ausschliesslich lockernde Agens; in beiden beginnt schon gleichzeitig mit der Vermehrung und Thätigkeit der Hefe auch eine Vermehrung der Milchsäurebakterien. Ob viel oder wenig Säure in das Brot gelangt, hängt ganz von der Behandlung des Teiges, speciell von der Dauer der Teiggährung ab. 7. Die Rolle der beiden Organismen lässt sich folgendermaassen charakterisiren: Der Hefe allein fällt die Aufgabe zu, durch Entwickelung von Kohlensäure und Alkohol die Masse des Teiges zu lockern, das Volumen zu vergrössern. Die Milchsäurebakterien sorgen dafür, dass die alkoholische Gährung nicht von unangenehmen Nebengährungen (z. B. durch Buttersäurebakterien oder Bakterien der Coli-Gruppe) begleitet wird. Hefe und Milchsäurebakterien wirken bei der Aufbewahrung des aufgegangenen Teiges con-

servirend; die Hefe, indem sie Schimmelpilzentwickelung verhindert, die Milchsäurebakterien, indem sie keiner anderen Bakterienart das Aufkommen gestatten. — Nach alledem erscheint als Vortheil der Presshefe gegenüber dem Sauerteige die kürzere Dauer der Gährung, welche der grössere Gehalt an gährtüchtigen Hefezellen mit sich bringt. Die geringere Säurebildung ist lediglich die Folge dieser kürzeren Dauer. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **9**, 305, 361, 395, 473, 521.) *sp*

Ueber eine durch den Bacillus Lindneri hervorgerufene Infection.

Von W. Schwackhöfer.

Verf. berichtet über eine Infection, welche die früher gute Haltbarkeit der Biere sehr beeinträchtigte und durch ein Milchsäureferment hervorgerufen war. Die Untersuchung der Anstellhefe, sowie auch Proben aus dem Gährkeller zeigten nur in ganz geringem Grade den Organismus, der als Bacillus Lindneri erkannt worden war, dagegen war die Infection im Lagerkeller schon ausgebreiteter. Aus allen gemachten Beobachtungen stellte sich unzweifelhaft heraus, dass das Auftreten des Bacillus nur durch Selbstinfection durch Bierreste, welche bereits den Krankheitskeim in sich trugen, zuzuschreiben war. In der Nähe der Gährkellerthür war ein Bierausschank, dessen Boden nicht gepflastert war und naturgemäss stets mit verschütteten Bierresten durchtränkt war; dem Boden entnommene feuchte, sowie trockene Proben verdarben damit inficirte ungekochte Würze äusserst rasch. Die Keime wurden theils direct durch die mit Bier benetzten Hände der Arbeiter, theils indirect durch das Schuhwerk in den Gährkeller übertragen. Nach Constatirung dieser Thatsachen liess sich die Infection immer mehr einschränken und ist im heurigen Jahre kaum mehr bemerkbar. (Ztschr. ges. Brauw. *1902*. **25**, 631.) *ϱ*

Ein neuer, aus Stroh isolirter, das „Fadenziehen" der Milch verursachender Coccus. Von J. Hohl. (Milch-Ztg. *1902*. **31**, 643.)

Ueber Ernährungsverhältnisse beim Bacillus prodigiosus. Von O. Loew und Y. Kozai. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902*. **5**, 137.)

Ueber das allgemeine Vorkommen des Bacillus methylicus im Boden. Von T. Katayama. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imper. University *1902*. **5**, 255.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Diorite des Altvatergebirges mit Bezug auf die goldführenden Quarzgänge des Unterdevons.

Von Jos. Lowag.

Der Zone des Unterdevons folgend, geht an der südöstlichen Abdachung des Altvatergebirges ein Zug aus vereinzelten Grünsteindurchbrüchen von Nordost nach Südwest, von Zuckmantel bis Mähr. Neustadt. Die Dioritdurchbrüche folgen einer fast geraden Linie, wahrscheinlich einer grossen Spalte. Die Dioritdurchbrüche stehen in Quarzitschiefer, Chloritschiefer oder schwarzem Thonschiefer. Das Altvatergebirge ist ein typisches Faltengebirge; die bei der Faltung entstandenen Spalten füllten sich mit Quarz. Diese Quarzgänge führen Freigold, sie werden taub, sobald sie in's Gneissgebirge übersetzen, dagegen zeigen sie in der Gegend der Dioritdurchbrüche ihren grössten Adel; mit zunehmender Entfernung von der Eruptionsstelle nimmt auch der Goldgehalt ab. Der grösste Goldgehalt findet sich immer da, wo der Quarz am meisten zerklüftet ist, der derbe Quarz ist taub. Das Gold ist also erst später in den Quarz gekommen. Verf. nimmt an, dass bei der Dioriteruption mit Gold geschwängerte Gase und Dämpfe eingedrungen seien. Er beschreibt dann noch einige alte Bergbaue und die Art des Bergbaues. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 513.) *u*

Goldvorkommen in der Eifel.

Von L. Loewe.

Im Kreise Malmedy, unweit der belgischen Grenze, sind seit einigen Jahren Untersuchungsarbeiten zur Goldgewinnung im Gange. Waschreste und Halden uralter Goldseifenwerke finden sich auf einer 30 km langen Linie von Viel-Château über Recht, Born, Montenau, Faymonville bis Bütgenbach. Das Gold ist bisher hier nur auf secundärer Lagerstätte nachgewiesen innerhalb loser Sand-, Lehm- und Schuttmassen. Das Gold kommt gediegen in kleinen Körnchen oder Flitterchen vor. Die alten Schutthalden folgen dem Zuge der Conglomerate und Arkosen des Gédinnien, und diese hält Verf. für das Muttergestein. Die bis jetzt verliehenen Felder erstrecken sich von Potteaux bis Born und Montenau. Das Verwaschen geschieht bis jetzt in sehr primitiver Weise in einer Läutertrommel und Holzgerinnen, der feinste Schlamm wird im Sichertroge verwaschen. Ueber den Durchschnittsgoldgehalt lässt sich Genaues nicht sagen, da die Goldführung stark wechselt. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 537.) *u*

12. Technologie.

Ueber künstliche Steine.

Von M. Störmer.

Verf. bespricht die Zusammensetzung, Herstellungsweise und Eigenschaften einer Reihe von in der Praxis in Anwendung befindlichen künstlichen Steinen, die aus natürlichen Gesteinsarten mit Hülfe eines Bindemittels meist nach patentirten Verfahren hergestellt sind, und berichtet zum Schlusse über einige von ihm selbst hergestellte und geprüfte Massen, deren Zusammensetzung in Gew.-Th. die folgende ist:

	1	2	4	5
Sand, grob	100	—	—	—
Sand, fein	25	—	100	100
Sand, gemahlen	—	200	—	—
Scharfkantige Quarzstückchen	—	—	100	75
Thon, geglüht	75	3	28	28
Kreide	10	25	10	10
Gelöschter Kalk	15	—	15	15
Wasserglaslösung von 30° Bé.	40	20	40	40
	265	248	293	268

Masse 1 und 2 zeigten nach 8 Tagen eine Druckfestigkeit von 140 kg auf 1 qcm, Masse 4 eine solche von 200 kg, Masse 5, aus der die Probewürfel unter einem Drucke von 200 kg auf 1 qcm Grundfläche hergestellt waren, zeigte nach dem Trocknen von 1 Tag an der Luft und dann 12 Std. lang bei 50° C. eine Druckfestigkeit von 340 kg auf 1 qcm Grundfläche. Wurde bei Masse 2 der feine Sand theilweise durch scharfkantige splitterige Quarzkörner ersetzt (Masse 3), so wurde nach 8 Tagen eine Druckfestigkeit von 160 kg erzielt. Verf. beobachtete, dass mit erhöhtem Thongehalte die Sprödigkeit geringer wird; der Stein lässt sich besser behauen, aber die grössere Zähigkeit der Steine lässt sich hierbei nur auf Kosten der Festigkeit erreichen. (Sprechsaal *1902*. **35**, 1598.) *τ*

Ueber poröse Mörtel und ihren günstigen Einfluss auf das Austrocknen von Neubauten.

Von A. Schuljatschenko.

Die natürliche Ventilation durch die Poren der Wände, welche eine bedeutende hygienische Wirkung hat, wird um so mehr verhindert, je mehr Feuchtigkeit Ziegel und Mörtel besitzen. Da sich in dem Kalkmörtel der kohlensaure Kalk nur in unmittelbarer Berührung mit der Luft bildet und der letztere nur sehr langsam von aussen nach innen vordringt, die Haut von kohlensaurem Kalk aber das Eindringen der Luft und der Kohlensäure in die inneren Poren des Mörtels verhindert, wie man beim Aufdecken alter Mörtelgruben ermittelt hat, so untersuchte Verf., wie sich die Kalkmörtel gegenüber denjenigen Mörtelarten verhalten, welche Silicate von Kalk und Aluminiumoxyd enthalten, deren Erhärtung also durch Binden von Wasser, nicht durch Ausscheidung desselben wie bei Kalkmörteln erfolgt. Aus eingehenden vergleichenden Untersuchungen, bei welchen die Zeit des Austrocknens der Mörtel bestimmt wurde, folgert Verf., dass gewöhnliche Kalkmörtel ungeeignet sind, um in feuchtem Klima trockene, warme und gesunde Wohnungen zu erzielen, dass dagegen die Portlandcement-Kalkmörtel mit grossem Sandzusatze sie sowohl an Schnelligkeit des Austrocknens, als auch an Schnelligkeit des Erhärtens und an Festigkeit übertreffen. Als Cement verdient Portlandcement vor anderen den Vorzug, als Kalk kann sowohl Fettkalk, als auch Magerkalk verwendet werden; die Vertheuerung in Folge Verwendung poröser Kalkcementmörtel an Stelle gewöhnlicher Kalkmörtel beträgt 2—3 Proc. und wird wieder ausgeglichen durch die Möglichkeit, die Räume früher zu bewohnen. (Thonind.-Ztg. *1902*. **26**, 1413.) *τ*

Ueber die Benzolfabrikation in Russland.

Von N. Pantjuchow.

Die Gewinnung von Benzol aus Naphtha ist eine Aufgabe, die bereits seit längerer Zeit im Laboratorium gelungen ist. Zur Uebertragung dieser Resultate in die Praxis des Grossbetriebes wurde die Gesellschaft der Russischen Benzol- und Anilinproduction gebildet, die in Kineschma die erste Fabrik erbaut hat. Ueber das Verfahren selbst wird Folgendes mitgetheilt: Die Chromogene werden nach dem Verfahren von Nikiforow im Wesentlichen durch eine zweifache Destillation von Naphtha oder Naphtharückständen erhalten, wobei eine Zerlegung der Kohlenwasserstoffe stattfindet unter Anwendung von hoher Temperatur und von Druck. In Betrieb sind 2 Oefen für die erste Destillation und Zerlegung, dieselben sind für 2—3-tägiges ununterbrochenes Arbeiten construirt. Bei der ersten Destillation werden bereits 38 Proc. nutzbaren Theeres erhalten, der zur Hälfte aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht und bei der zweiten Destillation bereits Benzol etc. liefert. Die bei beiden Destillationen erhaltenen Koks, Gase und schweren Kohlenwasserstoffe beabsichtigt man als Brennstoffe zu verwenden. Im Allgemeinen rechnet man auf eine Ausbeute von 12 Proc. des Rohmaterialgewichtes an Benzol und Toluol, 1 Proc. Anthracen und 2—3 Proc. Naphthalin. Das erhaltene Rohbenzol wird zum Zwecke der Reinigung noch 2 mal destillirt, und zwar das zweite Mal in einer Savalle'schen Colonne. Auf den Markt soll das Benzol nicht als solches, sondern nach vorausgegangener Umwandlung in Anilin gelangen. Die Fabrik ist vorläufig nur für eine Verarbeitung von 100—150 000 Pud Naphtha oder Rückstände, entsprechend 12—16 000 Pud Benzol, eingerichtet. Nach einem annähernden Ueberschlage der Unternehmer wird sich das Pud 90-proc. Benzols auf 1 Rbl. und das Pud Anilin auf 6 Rbl. stellen. — Weiter wird bemerkt, dass das russische Benzol zu keinem günstigen Zeitpunkte auf den Markt kommt, da die Preise sehr gefallen sind, auch die der Nebenproducte. Doch könnte das Naphthabenzol auf dem russischen Markte concurrenzfähig sein, da ein Einfuhrzoll von

20 Kop. für 1 Pud Rohbenzol und 1 Rbl. 50 Kop. (Gold) für 1 Pud gereinigtes Benzol vorhanden ist. Eingeführt wurden 1900/1901 2 bis 3000 Pud Benzol. Die aus demselben hergestellten Farbstoffe werden zumeist als Halbfabrikate (Anilin und Anilinsalze) und als fertige Farbstoffe eingeführt. An dieser Stelle würde sich anscheinend der grössere Concurrenzkampf abspielen. (Rigaer Ind.-Ztg. *1902.* 28, 217.) *a*

Formol in chemischer Beziehung.

Von Ed. Nihoul.

Die Anwendung des Formols oder Formalins in der Gerberei hat sich sehr ausgedehnt. In Deutschland werden zu diesem Zwecke mehr als 100000 kg bei einer Gesammt-Production von 400000 kg gebraucht. Besonders dient es zum Härten des Sohlleders, indem es die durch Säuren erzielte Schwellung erhält. Die Oberhautgewebe werden durch Formol härter, die mit Formaldehyd behandelte Haut wird weniger empfindlich gegen Gerbextracte und eignet sich deswegen besser für die Schnellgerbverfahren. Auch als Antisepticum dient Formol zur Verhütung von Hautsubstanzverlusten in der Weiche. Von den verschiedenen Bestimmungsmethoden des Formaldehyds scheint die jodometrische von Romijn[16]) wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit die empfehlenswertheste für industrielle Laboratorien zu sein. (Collegium; Ledermarkt *1902*, 216.) *π*

Neue Untersuchungen über die Chromgerbung.

Von M. Jean Krutwig.

In einer mit Dalimier ausgeführten Arbeit hat Verf. früher gezeigt, dass das normale Chromsulfat von der Haut absorbirt wird, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, und hat daraus geschlossen, dass die Chromgerbung auf einem Absorptionsvorgange beruht. Procter dagegen kam durch seine Untersuchungen mit basischem Chromsalz unter Zusatz von Salz zu dem Schlusse, dass unter diesen Bedingungen eine chemische Reaction zwischen der Haut und dem Chromsalze stattfinde. Körner, welcher die basischen Chromsalze als Lösungen von Chromoxyd in neutralen Salzen auffasst, erklärt den Vorgang bei der Chromgerbung so, dass wegen der geringen Durchlässigkeit der Haut (mit ihren colloidalen Eigenschaften) für Chromoxyd das gelöste normale Chromsalz leichter in die Haut eindringt und die ursprüngliche Lösung dadurch immer reicher an Chromoxyd wird, welches nach erreichtem Sättigungsgrad ausfällt. Diese Erklärung steht im Gegensatze zur Procter'schen. Verf. hat neue Gerbversuche angestellt, welche unter denselben Bedingungen wie früher, aber mit dem basischen Salz $Cr_2O_3 . 2 Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$ in 10-, 5-, $2^1/_2$- und 1-proc. Lösung ausgeführt wurden. Es zeigte sich, dass bei der Gerbung das Verhältniss zwischen SO_3 und Cr_2O_3 in der Lösung constant blieb, dass also das basische Salz $Cr_2O_3 . 2 Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$ unzersetzt von der Haut aufgenommen wurde. Versuche mit Chromalaun führten zu demselben Resultate. (Collegium, Ledermarkt *1902*, 161.) *π*

Ueber die Einwirkung anorganischer und organischer Säuren auf Hautpulver und auf Blössen und Betrachtungen über die Schwellwirkung verschiedener Säuren.

Von Johannes Pässler und Willy Appelius.

Im Anschlusse an die früher festgestellte Thatsache, dass die von thierischer Haut bezw. von Hautpulver absorbirte Salzsäure selbst durch anhaltendes Waschen nicht wieder vollständig aus der Haut entfernt werden kann, wurde das Verhalten von Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure zunächst gegenüber Hautpulver näher geprüft. Unter Benutzung des Procter'schen Glockenfilters wurde Hautpulver mit ca. 0,5-proc. Säurelösung gesättigt und dann bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Waschwasser ausgewaschen. Das Hautpulver enthielt dann noch 0,73 bezw. 0,47 Proc. Salzsäure, 0,98 bezw. 1,16 Proc. Schwefelsäure, 0,27 bezw. 0,24 Proc. Essigsäure, 0,90 bezw. 1,01 Proc. Milchsäure, 0,77 Proc. Oxalsäure (krystallwasserhaltig). In Anbetracht dessen, dass man in der Gerberei ebenfalls Säuren zum Zwecke der Schwellung auf die Blössen oder schwach gegerbten Häute einwirken lässt, wurde auch das Verhalten der obigen Säuren gegen Blössen näher studirt, und zwar mit Rücksicht auf die Mengen, die bei verschiedener Concentration der Säuren überhaupt aufgenommen werden, und die Mengen, welche bei Erzielung einer genügenden Schwellung absorbirt werden. Als Säure-Concentration wurde 0,1, 0,2 und 0,4 Proc. gewählt. Bei gleicher Concentration der Säuren wurde von der Essigsäure am wenigsten aufgenommen, dann folgen die Salzsäure, Milchsäure, hierauf die Schwefelsäure, und obenan steht die Oxalsäure. Die Zunahme des Gewichtes und der Stärke der Blösse stellte weder ein Maass für den Grad der Schwellung dar, noch war die Gewichtszunahme proportional der Stärkenzunahme. Eine mit Milchsäure geschwellte Blösse nimmt durch die Schwellung bedeutend mehr an Gewicht und Stärke zu als eine mit Schwefelsäure von gleicher Concentration geschwellte Blösse, ohne dass man hinsichtlich der sonstigen Beschaffenheit einen Unterschied wahrnimmt. In weiteren Versuchsreihen wurde festgestellt, wie viel die Blösse von den obigen Säuren in 0,1-, 0,2-, 0,4- und 0,6-proc. Lösung bis zur Erzielung einer genügenden Schwellung aufnimmt. Bei schwächerer Concentration dauert es länger, bis genügende Schwellung erreicht ist, aber die aufgenommenen Mengen nehmen bei Verwendung steigender Concentrationen derselben Säure bedeutend zu. Es ist deswegen vortheilhafter, bei der Schwellung schwächere Lösungen längere Zeit einwirken zu lassen, da hierdurch eine Ersparniss an Säure erzielt wird, und wo eine schädliche Wirkung der Säure auf das Leder stattfinden kann (Schwefelsäure), dieselbe gemildert wird. Bei gleicher Concentration verschiedener Säuren sind die erforderlichen Säuremengen ebenfalls sehr verschieden. Am wenigsten wird von Essigsäure und Milchsäure gebraucht, dann folgt Salzsäure und schliesslich Schwefelsäure und Oxalsäure. Wo man zur Erhöhung der Schwellwirkung in der Praxis Säuren zusetzen muss, ist es räthlicher, nicht die Schwefelsäure, sondern die auch in den natürlichen Sauerbrühen durch Gährung gebildeten Säuren, die Milchsäure und die Essigsäure, heranzuziehen. Bei Einwirkung der verschiedenen Säuren in verschiedener Concentration gehen nur unbeträchtliche Mengen Hautsubstanz in Lösung. (D. Gerber-Ztg. *1902.* 45, No. 47—61.) *π*

[16]) Ztschr. anal. Chem. *1897.* 36, 18; Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 18.

Ein Beitrag zur Untersuchung über den Einfluss der Härte des Wassers auf die Ausnutzung der Gerbmaterialien.

Von Johannes Pässler und Willy Appelius.

Die gewöhnliche Annahme, dass die Bestandtheile des Wassers, welche die Härte desselben bedingen, mit den Gerbstoffen unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen eingehen und die Ausnutzung der Gerbmaterialien bei der Auslaugung derselben mit harten Wässern ungünstig beeinflusst wird, erwies sich als falsch, da bei Versuchen mit künstlich durch doppeltkohlensauren Kalk und Magnesia, durch schwefelsauren Kalk und Magnesiumchlorid hart gemachten Wässern bei der Extraction von Eichenrinde, Eichenholz, Mimosarinde und Quebrachoholz keine niedrigeren Gerbstoffgehalte gefunden wurden, als bei Verwendung von destillirtem Wasser. Bei den von Nihoul und Martinez[17]) veröffentlichten entgegengesetzten Resultaten mit natürlichen harten Wässern ist die Ursache der Gerbstoff-Verluste wohl in anderen Bestandtheilen des Wassers zu suchen. Die Farbe der Extracte und des mit denselben erzielten Leders wird besonders bei Quebrachoholz durch Calcium- und Magnesiumbicarbonat dunkler. (D. Gerber-Ztg. *1902.* 45, 88.) *π*

Steffen's neues Saftgewinnungs-Verfahren.

Von Hansen.

Verf. glaubt, dass die sog. „Zuckerschnitzel", die bei diesem Verfahren gewonnen werden, zur Fütterung, namentlich auch des Milchviehes, sehr geeignet sein werden, wie das auch bisherige kleinere Versuche bewiesen; das Verfahren selbst dürfte aber, da nur ca. 80 Proc. des Zuckers der Rübe gewonnen werden sollen, nur bei sehr billigen Zuckerpreisen rentabel sein. (D. Zuckerind. *1902.* 27, 1632.) *λ*

Diffusion des Zuckerrohres.

Von Prinsen-Geerligs.

Durch eine in der Fabrik Wonopringo, der ersten grossen Diffusionsfabrik Javas, eingeführte verbesserte Diffusionsweise ist es dem Verf. gelungen, das Rohr ohne wesentliche Saftverdünnung bis auf 0,2 Proc. zu entzuckern. (D. Zuckerind. *1902.* 27, 1664.) *λ*

Unbestimmbare Verluste der Zuckerfabrikation.

Von Claassen.

Fortgesetzte Versuche ergaben, dass im Betriebe durch langsamen Auslauf gewonnene Durchschnittsproben von Diffusionssaft mit Mikroben so sehr angereichert sein können, dass der übliche Chloroformzusatz sie nicht genügend vor Zersetzungen schützt, so dass die Untersuchungen seither nur mit schnell entnommenen Einzelproben, die sich mit Chloroform gut halten, angestellt wurden. Die früher (1894) wahrgenommenen grösseren unbestimmbaren Verluste lassen sich dann nicht constatiren, aber dass sie (nach Pellet) ganz wegfallen, ist auch nicht sicher, vielmehr bleiben sie nach Claassen und nach Brendel im Betrage von etwa 0,3 Proc. (auf Rübe) vorerst bestehen. Was die unbestimmbaren Gesammt-Verluste betrifft, so fand sie Claassen, im Gegensatze zu Pellet, recht erheblich, nämlich in den letzten 4 Jahren zu 0,79, 0,59, 0,47, 0,71 Proc. der Rübe, und sie müssen, wenn nicht bei der Diffusion, offenbar bei der weiteren Verarbeitung der Säfte entstehen. Ihr Auftreten scheint mit dem Reifezustande der Rüben zusammenzuhängen. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* 11, 79.) *λ*

Unbestimmbare Verluste bei der Diffusionsarbeit.

Von Claassen.

Keiner der bisherigen Versuchsansteller hat die Behauptung erwiesen, dass bei normaler Diffusionsarbeit merkliche Zuckerzersetzungen durch Mikroben erfolgen; auch Schöne ist, wie schon aus seinen Temperaturangaben hervorgeht, durch die Art seiner Probenahme zu Fehlschlüssen gelangt, d. h. er hat (vermuthlich aus dem oberen Lufthahn!) bereits stark inficirte Proben erhalten, die ein zutreffendes Urtheil ganz ausschliessen. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* 11, 100.) *λ*

[17]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* 26, 290.

Die dritte Saturation.

Von Collignon.

Verf. hat die von ihm eingeführte dritte Saturation sehr bewährt gefunden und hält sie nicht nur für in jeder Hinsicht nützlich, sondern geradezu für nothwendig. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **20**, 310.)

Mit diesem Urtheile steht Verf. im Gegensatze zu vielen anderen Fachgenossen, und die Zahlen, die er anführt, namentlich soweit sie die beliebten Vergleiche mit früheren Campagnen betreffen, können nicht als genügend beweisende gelten. λ

Krystallisation und Löslichkeit des Zuckers.

Von Fradiss.

Die praktische Ausnutzung der in dieser Hinsicht erworbenen Kenntnisse fand, wie Verf. annimmt, bisher ein Hinderniss daran, dass die Löslichkeits-Tabellen nur für reines Wasser aufgestellt wurden und nicht für durch Nichtzucker der in Rübenzuckerfabriken üblichen Gattung verunreinigtes. Er hat daher besondere Versuche mit Zuckerfabriksmassen angestellt und eine Tafel entworfen, die das Verhältniss „Theile Zucker auf 1 Th. Wasser" für Producte von 99—58 Reinheit bei Temperaturen von 95—35° angiebt; sie wird in vieler Hinsicht von Nutzen sein, da sie directe Ablesungen gestattet. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **20**, 298.)

Eine ähnliche, aber weniger vollständige Tafel veröffentlichte schon Koppe in der Sucr. Belge 1899. **28**, *373.* λ

Ueber Zuckerverluste im Raffineriebetriebe.

Von Wasilieff.

Verf. giebt ausführliche Erläuterungen seiner schon früher bekannt gewordenen Beobachtungen und theilt eine grosse Zahl Untersuchungen aus dem Betriebe russischer Raffinerien mit, an die er seine Schlussfolgerungen knüpft. (Ztschr. Zuckerind. *1902.* **52**, 864.)

Da Verf. nur über specifisch russische Verhältnisse, insbesondere über Verarbeitung schon von vornherein invertirten Sandzuckers berichtet, sind seine Ergebnisse nicht verallgemeinerungsfähig und auf die sonst übliche normale Raffinationsarbeit nicht ohne Weiteres übertragbar; sie bieten indessen vieles Interessante, zeugen aber auch von Missverständnissen bezüglich der Arbeiten ausländischer Techniker und Chemiker. λ

Anfänge der Rübenzuckerindustrie.

Von Rümpler.

Auf Grund eingehender Studien im Breslauer geheimen Staatsarchive theilt Verfasser neue, sehr interessante Nachrichten über Achard und seine Fabrik in Kunern mit. (D. Zuckerind. *1902.* **27**, 1638.) λ

Die Bestimmung der Verdampfbarkeit schwerer Mineralöle. Von D. Holde. (Mittheil. Kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin *1902.* **20**, 67.)

Ungeeignete Ziegelsteine. Von M. Gary. (Mittheil. Kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin *1902.* **20**, 76.)

Kalksalze in der Zuckerfabrikation. Von Pellet. (Sucr. Belge *1902.* **31**, 107.)

Verfahren zur Regelung der Uebersättigung beim Krystallisiren unreiner Zuckerlösungen. Von Claassen[18]). (D. Zuckerind. *1902.* **27**, 1674.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Die spectroskopische Analyse für Färberei und Druckerei.

Von Jos. Pokorný.

Die spectroskopische Analyse, wie sie von J. Formánek beschrieben wurde, ist die einfachste und genauste Methode zur qualitativen Analyse künstlicher Farbstoffe. Ein erfahrener Chemiker wird zwar die meisten der im Handel vorkommenden Farbstoff-Mischungen analysiren können; aber in vielen Fällen gestaltet sich diese Aufgabe wegen der Aehnlichkeit der Reactionen der studirten Farbstoffe äusserst schwierig. Formánek's Methode besteht nun in der Benutzung des Spectroskopes in Verbindung mit einigen chemischen Reactionen, welche die Form und Lage der Absorptionsstreifen in bestimmter Weise ändern, und gestattet wegen ihrer Empfindlichkeit auch, die Bestandtheile der feinsten Mischungen zu bestimmen. Zur Erleichterung der spectroskopischen Untersuchung zieht man die allgemeinen tinctoriellen Eigenschaften des zu analysirenden Farbstoffes mit in Betracht. Besonders werthvoll ist die spectroskopische Analyse auch zur Bestimmung der Farben auf der Faser, da sie ja auch Mischungen verschiedener Farbstoffe, wie sie meistens vorliegen, erkennen lässt. Die erste zu überwindende Schwierigkeit besteht im Abziehen der Farben von der Faser. In den meisten Fällen erreicht man dies mit 90-proc. Essigsäure oder Aethylalkohol, welche häufig mit etwas Wasser verdünnt sein dürfen, in der Kälte oder leichter in der Wärme. Zuweilen ist technisches, aber farbloses Acetin zu empfehlen. Die meisten sauren Farben lösen sich am besten in nur wenig mit Wasser verdünntem Aethylalkohol. In manchen Fällen wendet man vortheilhaft zwei Lösungsmittel nach einander an, z. B. behandelt man bei einer Mischung von wenig Methylviolett mit viel Methylenblau zuerst mit schwach verdünntem Alkohol, der hauptsächlich das Methylviolett abzieht und das Methylenblau nur wenig angreift, so dass ersteres dann leichter spectroskopisch zu erkennen ist, und zieht nachher das Methylenblau mittels Essigsäure ab. Auf Seide werden die basischen Farben besonders schnell durch die Leichtigkeit, mit der sie mittels Essigsäure abgezogen werden, erkannt. Absolut genaue Analysen erfordern ein grosses Spectroskop. Für annähernd genaue technische Analysen genügt das Taschenspectroskop von Zeiss in Jena, welches genügend sichere Resultate liefert. (Rev. gén. mat. color. *1902.* **6**, 247.) ϰ

[18]) Vergl. Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 1064; D. R. P. 134915.

Ueber die Spectralanalyse von Farbstoffen.

Von L. Lefèvre.

Im Anschlusse an die Publication von J. Pokorný (*vorstehend*) weist Verf. darauf hin, dass Pabst und Girard schon 1886 in der „Agenda du chimiste" die Absorptionsspectra zur Bestimmung von Farbstoffen empfohlen hätten; jedoch hätten sie keine genügend gleichmässigen Resultate erzielen können. Formánek's Methode sei hiervon verschieden und durch praktische Anwendbarkeit ausgezeichnet. (Rev. gén. mat. color. *1902.* **6**, 251.) ϰ

Die Anwendung einiger Schwermetallsalze in der Lederfärberei.

Von Edmund Stiasny.

Lamb hat zuerst auf die Eigenschaft der Titansalze hingewiesen, mit Gerbstoffen im vegetabilisch gegerbten Leder gelb-braune, sehr echte Färbungen zu liefern, und Dreher hat sich ein Verfahren zum Färben von Leder mit Titansalzen vor dem Fertiggerben patentiren lassen. Besonders günstig gestaltet sich nach Lamb das nachträgliche Färben mit basischen Anilinfarben, da man in Folge der tanninfixirenden Wirkung des Titansalzes viel vollere und sattere Färbungen erhält. Verf. prüfte ausser dem Titan auch Uran, Molybdän, Wolfram und Vanadin auf ihre Färbungen mit organischen hydroxylhaltigen Verbindungen und mit Gerbstoffen im Reagensglase und erhielt hierbei folgende Färbungen:

	Titan	Molybdän	Uran	Wolfram	Vanadin
Phenol . .	schwach gelb	—	gelb-braun	—	gelb
Salicylsäure	gelb	—	gelb-roth	—	tief gelb
Hydrochinon	gelb-roth	schwach gelb	tief roth	gelb	dunkel roth-braun
Pyrogallol .	gelb-roth	gelb-braun	dunkel braun	gelb	blau-schwarz
Gallussäure	gelb-roth	gelb-roth	dunkel braun	gelb	olivbraun
Tannin . .	gelb-roth	gelb-roth	gelb-braun	hellgelb	blau
Sumach . .	gelb-roth	gelb-roth	gelb-braun	gelboliv	blau-grün
Eichen . .	gelb-roth	gelb-roth	gelb-braun	gelb-braun	grün
Kastanien .	gelb-roth	gelb-roth	gelb-braun	gelb-braun	schmutziggrün
Fichte . . .	gelb-braun	gelb-braun	gelb-braun	gelb-roth-braun	oliv
Quebracho .	gelb-braun	gelb-braun	gelb-braun	gelb-roth-braun	schmutziggrün.

Auf Leder färben am ausgiebigsten und feurigsten die Titansalze. Vanadinsalz giebt schon in geringer Concentration grüne Töne, die sich durch minimale Zusätze anderer Metallsalzlösungen sehr fein abtönen lassen. Alleinige Wirkung der Metallsalzfärbungen mit Gerbstoffen ist nicht geeignet, den Anilinfärbungen Concurrenz zu machen, aber wahrscheinlich stellt sich ein Vorfärben mit wenig Metallsalz und Nachfärben in schwachen Anilinfarbbädern (beide ca. 0,05-proc.) billiger als Färben mit letzteren allein. (Gerber *1902.* **28**, 277.) π

Ueber die Flecken, welche sich von selbst in Seidenstoffen bilden und diese zerstören.

Von P. Sisley.

Verf. stimmt mit Gnehm, Roth und Thomann[19]) darin überein, dass die zuweilen beim Lagern in Seidenstoffen auftretenden, bis dahin unerklärlichen Flecken nicht auf Bakterienwirkung oder falsche Behandlung beim Beschweren oder Färben zurückzuführen sind und ihre Entstehung häufig durch Einwirkung von Schweiss verursacht ist. Als das eigentliche schädliche Agens erkannten sie das Chlornatrium, welches im Schweisse enthalten ist, das aber auch auf andere Weise, z. B. durch Einreiben der Kette mit kochsalzhaltiger Seife, Berührung mit Tabaksaft von Rauchern oder Schnupfern, andere zufällige Unsauberkeit der Hausweberei oder durch Behandlung mit kochsalzhaltigen Mitteln bei der Entfernung von Flecken auf die Seide gebracht sein kann. Ebenso wie Kochsalz wirken andere Chloride. Auch der gewöhnliche Tetrachlorkohlenstoff erwies sich in Folge seines Gehaltes an anderen Chlorverbindungen als schädlich. Aus den vorstehenden Beobachtungen ergeben sich die Wege zur Vermeidung der Flecken. (Rev. gén. mat. color. *1902.* **6**, 239.) ϰ

Zur Kenntniss der Nitrosophenolfarbstoffe. (I. Mittheilung.) Von H. Decker und B. Solonina. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3217.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Verfahren zur Erzeugung von Metall-Koks.

Von Oskar Daube.

Beinahe der einzige brauchbare Process zur Verwendung pulverförmiger Erze im Schmelzofen besteht darin, dass man das Feinerz in irgend welcher Weise briquettirt. Verf. benutzt zu diesem Zwecke die backende Eigenschaft bituminöser Kohle während des Verkokungsprocesses. Er machte Versuche im Grossen, mischte Kohlenstaub und feines Eisenerzpulver, event. unter Zusatz von Flussmitteln, und erzeugte im Koksofen einen Metallschwamm, geeignet zur Verhüttung im Hochofen. Ein Muster dieses Metallschwammes enthielt 42 Proc. Kohlenstoff, 37 Proc. Eisen, 13 Proc. Kalk und 8 Proc. Asche. Verwendet wurde als Eisenerz in diesem Falle Magneteisenstein. Andere Versuche wurden mit Flugstaub, feinen gerösteten Erzen, weichen Mesabi-Erzen mit gleichem Erfolge vorgenommen. Die bei dem Processe erhaltenen Gase können ähnlich wie Hochofengase zu Heizzwecken verwendet werden. Die

[19]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 190.

Kokungsdauer beträgt 24 Std., die Reduction des Schwammes zu Metall 4 Std. Der im Koksofen erzeugte Metallschwamm verschmilzt im Hochofen sehr leicht. Flussmittel werden nur zugesetzt, wenn die Reduction in einer Operation geschehen soll. Die Reduction des Schwammes zu Metall will Verf. in einem Schachtofen von ca. 10 t vornehmen, welcher mit einem Mantel umgeben ist, in dem die Gase aus dem Koksofen verbrannt werden. Wenn die Masse im Ofen weissglühend ist, soll Wind eingeblasen werden, Metall und Schlacke werden abgestochen und der Ofen neu gefüllt. (Eng. and Mining Journ. *1902.* **74**, 453.) *u*

Die Aufbereitung von Bleierzen im Flat River-Districte, Miss.

Von O. M. Bilharz.

Eine eigenartige Bleierzwäsche ist im François County in Betrieb gekommen. Das Erz besteht aus Bleiglanz mit geringen Schwefel- und Kupferkiesbeimengungen, eingesprengt in Dolomit. Bisher wurde nach englischer Methode die Masse von 6 mm abwärts ohne vorherige Classirung gesetzt. Der Bleiverlust betrug $^1/_2$ Proc. bei der Setzarbeit, 2 Proc. bei der Herdarbeit. Das neue Verfahren vermeidet die Setzarbeit, zerkleinert auf 4 mm und darunter und giebt das ganze Material zur Herdarbeit. Die Herde arbeiten mit viel geringerem Verluste als früher, man erhält ein bis zu 75 Proc. angereichertes Product. Die Herde sind dreietagig, System Bartlett. Das Werk verarbeitet in 24 Std. 600 t auf 75 Herden mit 16 Mann Bedienung, unter Verbrauch von $3^1/_3$ cbm Wasser pro 1 Min. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 525.) *u*

Ueber Bleigewinnung ohne Brennstoff.

Von F. Laur.

Vor einigen Jahren versuchte A. Germot, aus Bleiglanz direct Bleiweiss (*gemeint ist offenbar Bleioxyd. D. Ref.*) darzustellen. Catelin wollte dann aus Bleiglanz direct Blei gewinnen. Bläst man in eine geschmolzene Masse Bleiglanz comprimirte Luft, so erhält man metallisches Blei, schweflige Säure und einen schwarzen Rauch, der sich als ein pulverförmiges Sublimat von Schwefelblei erweist: $2\,PbS + 2\,O = SO_2 + Pb + PbS$. Man erhält also die Hälfte des Bleies als Metall, die andere Hälfte als Schwefelbleisublimat. Die bei dem Processe auftretende Wärmemenge reicht hin, um eine neue Charge Bleiglanz zu schmelzen. Dieses Germot'sche Verfahren bietet noch den weiteren Vortheil, dass das sublimirte Schwefelblei silberfrei ist, während das Silber sich im metallischen Antheile anreichert. Mit reinen reichen Erzen ist die durch die Reaction gewonnene Wärme ausreichend, nicht aber bei unreinen Erzen, da die Wände des Ofens und die Gase viel Wärme absorbiren. Die Temperatur im Ofen muss 1100° betragen. Der Ofen muss zuerst angeheizt werden. Sinkt bei dem Betriebe die Temperatur, so schaltet man, zum Unterschiede des Processes mit dem schwarzen Rauch, einen „weissen Gang" ein, d. h. man röstet eine Charge vollständig ab und erhält so die Verbrennungswärme des ganzen Schwefels. Der schwarze, wie der weisse Rauch wird in Condensationskammern angesaugt. Das beim weissen Gang gewonnene Bleiweiss (*offenbar Bleioxyd! D. Ref.*) wird mit dem schwarzen Rauche zusammen verhüttet, wobei folgende Reactionen vor sich gehen:

$$PbS + O_2 = Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$$
$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$$

Bei unreinen Bleiglanzsorten bilden sich harte Krusten, die ein weiteres Nachfüllen von Charge verhindern. In diesem Falle muss man mit reichen Erzen gattiren oder Zuschläge anwenden und die Schlacke abstechen. Der Process wird in Clichy in einem 4,5 m hohen Cupolofen ausgeführt. Die Ausführung des Verfahrens wird noch näher besprochen, eine schematische Zeichnung ist beigegeben. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902.* **50**, 525.) *u*

Fortschritte in der Roheisenerzeugung Deutschlands seit 1880. Von W. Brügmann. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 984, 1038.)

Entschwefelungsprocess für Kohle vor dem Koken. Von Oskar Daube. (Eng. and Mining Journ. *1902.* **74**, 417.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber Amalgampotentiale.

Von M. Reuter.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Haber und Sack[20]), deren Gegenstand die Natriumamalgame waren, hat Verf. die Kaliumamalgame studirt. Er stellte solche von ganz niederem bis hohem Kaliumgehalte dar und maass ihre Potentiale in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung gegen eine Mercuroelektrode bei — 80°. Der Gang der Potentiale ergab einen charakteristischen grossen Sprung an der Stelle, welche der Legirung $Hg_{12}K$ entspricht. Im weiteren Verlaufe zeigten die Potentiale ungefähr die Lage, welche sich aus den von Berthelot bestimmten Wärmetönungen mit Hülfe der Regel ergiebt, dass beim Umsatze von festen mit festen zu festen Stoffen die Wärmetönung ein Arbeitsmaass ist. Weiter angestellte Messungen der Potentiale hochprocentiger Natriumamalgame ergaben sodann, dass die Potentiale von reinem Kalium und reinem Natrium durch wenige Atomprocente Quecksilber merklich erniedrigt werden. So können also auch die Potentiale von Kaliummetallverbindungen in methylalkoholischer Chlorlithiumlösung bei — 80° dazu dienen, Amalgamindividuen zu erkennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber gelöst und bei tiefer Temperatur neben festem Quecksilber vorhanden sind. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 801.) *d*

[20]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 246.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron und Aetzkali.

Von M. Le Blanc und J. Brode.

Nachdem die Verf. die bei der Elektrolyse von Aetznatron eintretenden Vorgänge untersucht hatten[21]), haben sie nun in der nämlichen Weise die des Aetzkalis studirt und führen in einer zweiten Mittheilung die erhaltenen Ergebnisse vor. Auch das Aetzkali zeigt zwei Zersetzungspunkte, die denen des Aetznatrons sehr nahe liegen. Im Gegensatze zu diesem setzt aber bei jenem am Zersetzungspunkte von 1,3 V. nur die Wasserstoffentwickelung ein, während das Auftreten von freiem Sauerstoff erst bei höherer Spannung und grösserer Stromdichte zu bemerken ist. Nach der Ansicht der Verf., für die sie die Begründung später beizubringen gedenken, tritt bei der genannten Spannung die primäre Sauerstoffentwickelung zwar auf, doch wird das Gas unter Superoxydbildung sofort von der Schmelze aufgenommen. Da dieses dann depolarisirend wirkt, so war die Wasserstoffbestimmung niemals quantitativ. Die Kalischmelze griff bei hoher Stromdichte die Nickelelektroden, namentlich die Kathode an, wohl weil bei der dann möglichen Ausscheidung von Kalium sich eine Legirung bildete. In Folge der Bildung von Superoxyd, das seinen Sauerstoff weiter giebt, ist die Aetzkalischmelze ein viel besserer Sauerstoffüberträger als die Aetznatronschmelze. Die Versuche, aus Aetzkali, das während der Elektrolyse nur wenig über seinem Schmelzpunkte gehalten wird, in einem offenen Behälter Kalium zu erhalten, misslangen wegen der ausserordentlich schnellen Oxydirbarkeit des Metalles bei dieser hohen Temperatur, und die Verf. halten es deshalb für ausgeschlossen, dass Kalium aus reinem geschmolzenen Kali nach dem Castner'schen Verfahren industriell hergestellt werden kann. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 817.) *d*

[21]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 291.

Die elektrische Raffination von Werkblei.

Von Titus Ulke.

Verf. hat einen neuen Bleiraffinationsprocess durch Elektrolyse nach dem Verfahren von A. G. Betts in Trail, Britisch-Columbien, gesehen und macht darüber folgende Angaben. Die jetzige Anlage verarbeitet ca. 10 t. Der Process beruht auf der Beobachtung, dass Blei leicht löslich sei in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die Leitfähigkeit des Elektrolyten sei eine sehr gute, Bleisuperoxyd bilde sich nicht, die Verunreinigungen des Anodenbleies bleiben an der Anode zurück. Man verdünnt 35-proc. Flusssäure mit der gleichen Menge Wasser und sättigt die Lösung mit gepulvertem Quarz. Der Elektrolyt enthält 8 Proc. Blei und 11 Proc. freie Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Werkblei-Anoden werden 5 cm dick gegossen. Anodensäcke sind unnöthig. Als Kathoden dienen dünne Elektrolyt-Bleibleche, die auf Stahlelektroden niedergeschlagen und dann abgezogen sind. Elektrodenabstand beträgt 4—5 cm, der Spannungsabfall pro Bad soll nur 0,2 V. (bei kleinen Versuchen 0,175 V.) betragen. Die Bäder bestehen aus getheertem Holz. Die Stromdichte beträgt 10—25 A., am besten 14 A. auf den Quadratfuss. 1000 kg Blei erfordern zum Ausfällen 260000 A.-Std., also bei 0,25 V. Spannung 87 elektr. Pferdekräfte, demnach rund 100 P.-S. an der Maschine. Aus dem Werkblei gehen nur in Lösung ausser Blei Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, an der Anode bleiben Kupfer, Wismuth, Arsen, Silber, Gold. Ebenso bleiben 10 Proc. des Bleies an der Anode. Die Anodenschlämme werden mit Schwefelsäure ausgekocht und geben beim Schmelzen und Raffiniren ein Silber von 0,999 und Gold von 0,992. Ein Werkblei mit 98,76 Pb, 0,50 Ag, 0,31 Cu, 0,43 Sb gab raffinirtes Blei mit 99,9971 Pb, 0,0003 Ag, 0,0007 Cu und 0,0019 Sb. Die Anodenschlämme enthielten 9,0 Pb, 36,4 Ag, 25,1 Cu und 29,5 Sb. Bei einem Versuche im Grossen mit mexikanischem Werkblei, mit 0,75 Cu, 1,22 Bi, 0,94 As, 0,68 Sb und 359 Unzen Silber und 1,71 Unzen Gold, wurde ein Weichblei mit 0,0027 Cu, 0,0037 Bi, 0,0025 As, 0 Sb, 0,0010 Ag, 0 Au, 0,0022 Fe, 0,0018 Zn erhalten. Die Aufarbeitung der Nebenproducte ist noch verbesserungsbedürftig, aber das Raffinationsverfahren selbst dürfte vor den jetzt üblichen Raffinationsprocessen manche Vortheile bieten. (Eng. and Mining Journ. *1902.* **64**, 475.) *u*

Elektrolytische Secundärreactionen.

Von J. W. Richards.

Die Arbeit will einige der Gesetze der primären Elektrolyse und secundären Reactionen festlegen, eine Classification der letzteren vornehmen und einige Beispiele erläutern. Nach einer allgemeinen Einleitung betrachtet sie die Secundärreactionen, die Reactionen der Ionen auf die Elektroden und die Reaction der Ionen auf den Elektrolyten. (Elektrochem. Ztschr. *1902.* **9**, 117, 144.) *d*

Elektrochemische Bleicherei. Von M. G. (Elektrochem. Ztschr. *1902.* **9**, 142.)

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