

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 20. December 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 102.)

No. 32. 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).

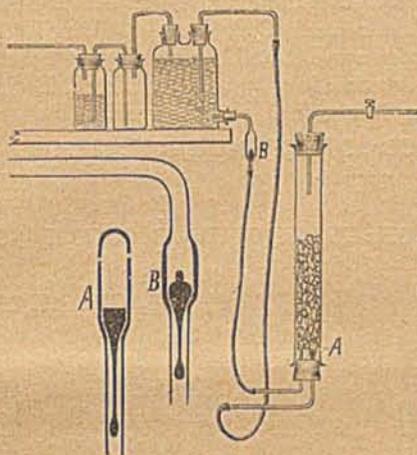
## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Ein automatischer Gasgenerator.

Von Henry H. Denham.

Eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, welche am Boden einen Tubulus hat, wird als Säurebehälter benutzt. Eisensulfid z. B. zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in einem weiten Glasrohre enthalten, das oben mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, durch welchen eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Unten ist das Glasrohr mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Das hindurchgesteckte

Zufuhrrohr endigt gerade über dem Stopfen in ein Ventil *A* und ist durch Gummischlauch mit dem Glasrohr verbunden, welches durch den einen Hals des Säurebehälters hindurchgeht und in ungefähr halber Höhe desselben endigt. Das Ausflussrohr aus dem das Eisensulfid enthaltenden Glasrohr ist durch einen Gummischlauch mit einem Ventilrohr *B* verbunden, das durch die Tubulatur am Boden des Säuregefäßes hindurch geht. Die Gummischläuche und die Woulff'sche Flasche werden mit verdünnter Säure gefüllt und letztere in geeigneter Höhe gestellt. Beim Öffnen des Hahnes tritt die Säure in den Gaserzeugungsraum ein, und das Gas beginnt sofort auszuströmen. Nach dem Schliessen des Hahnes treibt der Gasdruck die Säure in den Säurebehälter zurück. In den zweiten Hals der Woulff'schen Flasche wird ein Verbindungsrohr zu Absorptionsgefässen eingeführt, um einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff aus der verbrauchten Säure aufzunehmen. Die Gestalt der Ventile ersieht man aus der obenstehenden Skizze. Sie sind aus Glasröhren und Glasstäben leicht selbst herzustellen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1080.)  $\gamma$



### Ueber Radium und radioactive Stoffe.

Von F. Giesel.

Dem Radium kommt eine charakteristische, rein carminrothe Flammenfärbung und ein glänzendes Flammenspectrum zu, welches von dem Funkenspectrum Demarçay's dadurch auffallend verschieden ist, dass im Orangeroth zwei breite intensive Linien auftreten. — Weiter hat Verf. seine frühere Beobachtung der constanten Bromabgabe (neben der Ozonisierung der Luft) des baryumhaltigen Salzes an dem reinen Radiumbromid ganz sicherstellen können. Er hat auch jetzt den Effect dieser Bromabgabe, nämlich Bildung von Radiumhydroxyd (alkalische Reaction) und daraus entstehendes Radiumcarbonat (durch die Kohlensäure der Luft) nachgewiesen. Mit der allmählichen Spaltung des Radiumbromids geht eine Gasentbindung einher. Falls die Spectraluntersuchung des Gases bestätigen sollte, dass es nicht von einer Wasserzersetzung herrührt, sondern ein neues Gas ist, so muss es vom Radium herrühren, und es ist anzunehmen, dass es in ursächlichem Zusammenhange mit der Inductionswirkung des Radiums steht. Man würde dann einen Einblick in die inneren Vorgänge des Radiumatoms erhalten. — Weiter sei von den mitgetheilten experimentellen Thatsachen noch Folgendes hervorgehoben: Das reine entwässerte Radiumbromid phosphorescirt anfangs auf das Prächtigste bläulich und liefert ein continuirliches Spectrum. Die Phosphorescenz lässt aber schon nach 1 Tage in Folge eintretender Färbung nach. Die von Marckwald über seinen Körper angegebenen Eigenschaften kann Verf. bestätigen und hinzufügen, dass die Strahlung, ähnlich wie Radium, Papier im Verlaufe mehrerer Wochen gelb färbt. Die Phosphorescenz des Baryumplatinocyanür-Schirmes ist beim Anlegen des Präparates auf die Schichtseite nur andeutungsweise wahrzunehmen. Dagegen reagirt ein mit Gelatine bereiteter Sidotblenden- (Zinksulfid-) Schirm derartig, dass er wie durch Radiumsalze erregt wird und nachleuchtet. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3608.)  $\beta$

## Chemische Lichtwirkungen IV.

Von Giacomo Ciamician und P. Silber.

Die Verf. haben einen Theil der Versuche, die sie früher mit reinem Sonnenlichte ausgeführt haben, mit blauem und mit rothem Lichte wiederholt. Um die mehr oder minder brechbaren Strahlen nach Wunsch zu entfernen, haben die Verf. farbige Lösungen angewendet. Zur Entfernung der weniger brechbaren Strahlen des Spectrums diente ihnen eine 10-proc. alkoholische Kobaltchloridlösung, zur völligen Absorbirung des blauen und violetten Lichtes eine kalt gesättigte, alkoholische Fluoresceinlösung. In letzterem Falle jedoch werden die grünen Strahlen nur theilweise aufgehoben, und man muss, um den nicht absorbirten Theil noch mehr zu beschränken, zu der Fluoresceinlösung eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung von Gentanviolett zugeben; so hat man es ganz in der Hand, das Spectrum so zu reduciren, dass nur die rothen Strahlen durchgelassen werden. — Das Resultat der Versuche war folgendes: Alle Reactionen, mit denen die Verf. sich beschäftigten, vollziehen sich unter dem Einflusse des blauen Lichtes; das rothe Licht übt keine bemerkenswerthe oder nur sehr schwache Einwirkung aus. Die ausgeführten Versuche betreffen folgende Verbindungen: Chinon und Aether; Chinon und Alkohol; Chinon und Glycerin; Benzophenon und Alkohol; Benzil und Alkohol; Vanillin und Alkohol; *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol; *o*-Nitrobenzaldehyd und Alkohol; *o*-Nitrosobenzoësäure und Paraldehyd; *o*-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3593.)  $\beta$

Mittheilungen über das Ringsystem des Benzols. (III. Mittheil.) Von Hugo Kauffmann. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3668.)

Studien über die Bildung von Metalloxyden. I. Ueber das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen. Von Alfred Coehn und Moritz Gläser. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 9.)

Eine thermochemische Constante. Vorläufige Mittheilung. Von F. W. Clarke. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 45.)

Das Problem der Systematisirung der anorganischen Verbindungen. Von James Locke. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 58.)

Ueberführungsversuche zur Entscheidung der Constitution von Salzen. Von Robert Kremann. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 87.)

Eine Untersuchung der Leitfähigkeit gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel. Von Harry C. Jones und Charles F. Lindsay. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 329.)

Die Elektroaffinitätstheorie Abegg's und Bodländer's. Von James Locke. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 403.)

Ueber die saure Reaction der Alaune und den Einfluss dieser Acidität auf das Unlöslichwerden der Gelatine im Falle des Chromalauns. Von Gebr. Lumière und Seyewetz. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1902. 5, 406.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenitrioxyd in wässriger Lösung.

Von F. W. Küster und Georg Dahmer.

Die Verf. haben experimentell die Frage zu beantworten versucht, ob eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte wässrige Lösung von Arsenitrioxyd wohl schon das gesammte Arsen als Trisulfid enthält, oder ob die dabei auftretende Gelbfärbung nicht vielmehr auf eine vielleicht nur geringfügige Bildung des Sulfids zurückzuführen sei, so dass letzteres nur wegen der zunächst sehr kleinen Concentration nicht ausfalle. Wie die Verf. nun festgestellt haben, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Arsenitrioxydlösung nicht nur quantitativ das Trisulfid, es bleibt auch quantitativ bestehen, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff vollständig aus der Lösung entfernt ist. Es ist interessant, dass von dem sonst so ausserordentlich schwer löslichen Arsenitrisulfid in colloidalem Zustande über 2,3 g in 100 ccm Wasser lange Zeit gelöst bleiben können. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 105.)  $\delta$

**Zur Darstellung des Calciums.**

Von Otto Ruff und Wilhelm Plato.

Auf Grund eingehender Untersuchungen empfehlen die Verf., das Calcium darzustellen durch Elektrolyse einer Calcium-Chlorid-Fluorid-Schmelze. Man verwendet am besten ein Gemisch aus 100 Th. wasserfreiem Chlorcalcium und 16,5 Th. Calciumfluorid. Die Verf. geben zwei Vorschriften zur Darstellung des Metalles an, eine für kleinere Versuche, wie sie jedermann ohne kostspielige Apparate wiederholen kann, und eine zur Darstellung in grösserem Maasstabe in einem Muthmann'schen Gefässe. Eine Analyse des so erhaltenen Calciums ergab einen Gehalt von 99,2—99,3 Proc. Calcium. Es ist rein weiss, von der Härte 2,2—2,5, ist weicher als Gold und Wismuth und etwas härter als Blei. Seine Dichte fanden die Verf. zu 1,59, sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 780°. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3612.)  $\beta$

**Dichte einer zinnreichen Bronze.**

Von W. Stahl.

Auf den Mansfelder Hütten wurde aus kupfer- und zinnreichen Krätzen im Schachtofen eine Bronze erschmolzen mit 65 Proc. Kupfer und 33,90 Proc. Zinn. Die Legirung war weiss, zeigte dichten Bruch und stark spiegelnden Glanz. Das spec. Gewicht betrug 8,896 im Mittel. Die Legirung zeigte also grössere Dichte, als sich nach ihren Einzelbestandtheilen erwarten lassen sollte. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1902. 61, 613.)  $\alpha$

Die Jodometrie des Cerdioxydes und der Didymoxyde. Von R. J. Meyer und M. Koss. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3740.)

Zur Kenntniss der Darstellung von Zirkonerde. Von E. Wedekind. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“ bereits mitgeteilt worden<sup>1)</sup>. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 81.)

Der jetzige Stand unserer Kenntnisse über das Vanadium. Von P. Truchot. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1902. 5, 401.)

**3. Organische Chemie.****Synthesen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.**

Von J. Houben und L. Kesselkaul.

Die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus  $R.MgHal$  addiren, wie zuerst Grignard gefunden hat, analog den Natriumalkylen Kohlendioxyd unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren. Die Verf. haben diese Reaction auf das Pinenhydrochlorid angewendet. Dieses liefert eine magnesiumorganische Verbindung, die Kohlendioxyd addirt, wobei sie in ein Salz der Säure  $C_{10}H_{17}.COOH$  übergeht. Die freie Säure ist krystallisirbar, von einem an Campholensäure erinnernden Geruche und siedet unter 12 mm Druck bei 156°. — Wie Kohlendioxyd, addiren die in Rede stehenden Magnesiumverbindungen auch Schwefelkohlenstoff. Es entstehen die entsprechenden Dithiosäuren, eine Körperklasse, deren aliphatische Vertreter noch unbekannt sind, während aus der aromatischen Reihe nur die Dithiobenzoësäure bereits erhalten wurde. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die ätherischen Lösungen der Alkylmagnesiumhaloide beginnt erst nach einigem Stehen, man unterstützt sie am besten durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Auf diese Weise konnten die Verf. aus Benzylchlorid, Magnesium und Schwefelkohlenstoff in guter Ausbeute die Dithiophenyllessigsäure erhalten. Sie stellt ein roth-gelbes, in Wasser ziemlich lösliches Oel dar und besitzt unangenehmen Geruch, der an Petroleum erinnert. Bei der Destillation im Vacuum (15 mm) tritt beträchtliche Zersetzung ein. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3695.)  $\beta$

**Ueber das deutsche Rautenöl und die Umlagerung des Methylonylketoxims.**

Von J. Houben.

Das von Heine & Co. bezogene deutsche Rautenöl zeigte einen Schmelzpunkt von 9,3° und deutlich blaue Fluorescenz. Der fluorescirende Bestandtheil des Rautenöles besitzt basischen Charakter und lässt sich mit Säuren ausschütteln; doch konnte er wegen der zu geringen Menge noch nicht näher untersucht werden. An Sodalösung gab das Rautenöl geringe Mengen Säure ab, deren Haupttheil bei 236—238° überging; es dürfte Caprylsäure vorliegen. Mehrmaliges Ausschütteln des Oeles mit 5-proc. Natronlauge lieferte 4—5 g Phenole von starkem, charakteristischem Geruche. Aus dem Destillate isolirte Verf. in Nadelchen vom Schmelzp. 156° einen Körper, der offenbar identisch ist mit dem bereits von Thoms<sup>2)</sup> aufgefundenen Körper vom Schmelzp. 155—156°. — Die Ketone des Oeles wurden in bekannter Weise mit Natriumbisulfid abgeschieden etc.; aus 500 g Rautenöl wurden etwa 12 g Methylheptylketon und 355 g Methylonylketon erhalten. — Die Umlagerung des Methylonylketoxims unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure verläuft nicht so, wie man nach den Arbeiten von Hantzsch erwarten könnte. Verf. erhielt nämlich hierbei ausser dem erwarteten und auch von Thoms bestätigten Acetylnonylamin eine bedeutende Menge Caprinsäuremethylamid. Verf. will weitere Versuche mit anderen Oximen ausführen, um festzustellen, inwiefern eine Aen-

derung der Bedingungen auf die Richtung der Beckmann'schen Umlagerung solcher Methylketoxime von Einfluss ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3587.)  $\beta$

**Einwirkung von Chloreyan auf Methylamin.**

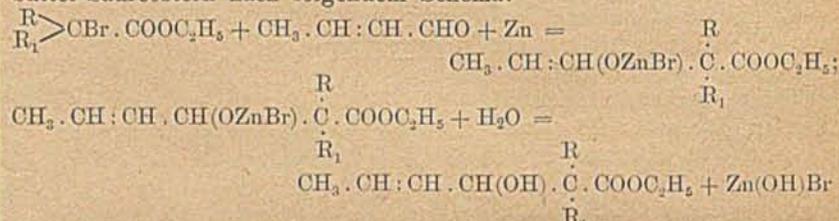
Von L. Kaess und J. Gruszkiewicz.

Bei der Einwirkung von Chloreyan auf Methylamin entsteht salzsaures a-b-Dimethylguanidin, welches wahrscheinlich Cahours und Cloëz für salzsaures Methylamin gehalten haben. Das Dimethylguanidin ist im Gegensatz zum einwerthigen Guanidin eine zweiwerthige Base. An der Luft zerfliesst das salzsaure Dimethylguanidin in kurzer Zeit. Es besitzt keinen genauen Schmelzpunkt; bei 118° erweicht es, wird durchscheinend, und erst bei 168° beginnt es flüssig zu werden. Mit Platinchlorid liefert das Salz bei Zusatz von Alkohol eine Doppelverbindung. — In der ätherischen Lösung, welche vom Dimethylguanidinsalz abgossen wurde, befand sich, neben etwas Methylamingas, noch ein anderer Körper, der allen Eigenschaften nach Methylcyanid ist. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3598.)  $\beta$

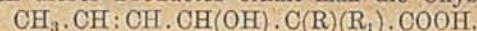
**Eine neue Synthese der Sorbinsäure und ihrer Homologen.**

Von W. Jaworsky und S. Reformatzky.

Um zu Säuren der Sorbinsäurereihe zu kommen, benutzten die Verf. die von dem einen von ihnen vorgeschlagene Methode zur Darstellung von  $\beta$ -Oxysäuren zur Synthese der Hydrosorbinsäure und ihrer Homologen, um nach Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus den erhaltenen Oxysäuren zu den entsprechenden Säuren der Sorbinsäurereihe überzugehen. Die Methode besteht darin, dass man ein Gemisch von Halogensäureester und Carbonylverbindung auf Zink einwirken lässt. Die Reaction zur Darstellung von Hydrosorbinsäuren verläuft bei Anwendung von Crotonaldehyd und bromirten Essig-, Propion-, Butter- und Isobutter-Säureestern nach folgendem Schema:



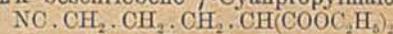
Durch Verseifen dieses Productes erhält man die Oxysäure:



R und  $R_1$  bezeichnen in obigen Formeln 1. bei Bromessigsäureester H und H, 2. bei Brompropionsäureester H und  $CH_3$ , 3. bei Brombuttersäureester H und  $C_2H_5$  und 4. bei Bromisobuttersäureester  $CH_3$  und  $CH_3$ . Die Reactionsbedingungen sind bei Anwendung der genannten vier Ester im Allgemeinen die nämlichen. Die Verf. beschreiben den Arbeitsgang näher. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3633.)  $\beta$

**Synthese der  $\alpha,\epsilon$ -Diaminocaprinsäure (inactives Lysin).**

Von Emil Fischer und Fritz Weigert.

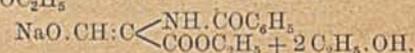
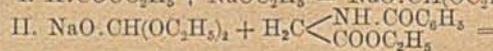
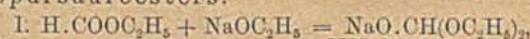
Der von Blank beschriebene  $\gamma$ -Cyanpropylmalonester

erleidet durch salpetrige Säure dieselbe Verwandlung, welche Victor Meyer für die Monoalkylacetessigester aufgefunden hat; unter Austritt von einem Carboxäthyl entsteht nämlich der  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -cyanvaleriansäureäthylester,  $NC.CH_2.CH_2.CH_2.C(N:OH).COOC_2H_5$ . Wird diese Verbindung mit Alkohol und Natrium reducirt, so bildet sich in verhältnissmässig glatter Weise die  $\alpha,\epsilon$ -Diaminocaprinsäure  $H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$ . Das synthetische Product hat die grösste Aehnlichkeit mit dem natürlichen Lysin, es unterscheidet sich von ihm nur durch die optische Inactivität und kleine Differenzen in den Schmelzpunkten der Derivate. Wie die Verf. noch durch Racemisirung der natürlichen Base (Erhitzen mit Salzsäure bis auf 165—170°) erwiesen haben, ist die künstliche Diaminosäure die racemische Form des Lysins. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3772.)  $\beta$

**Ueber eine neue Synthese des Serins.**

Von E. Erlenmeyer jun.

Das Serin verhält sich in mancher Beziehung dem Glykokoll sehr ähnlich. Beide Aminosäuren geben mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, schmecken süss, haben fast genau übereinstimmenden Zersetzungspunkt und zeigen auch in der Krystallform grosse Aehnlichkeit. Eine neue Synthese des Serins ist dem Verf. nun auf folgendem Wege gelungen: Durch Condensation von Ameisensäureester mit Hippursäureester mittels Natriumäthylates erhielt Verf. das Natriumsalz des Oxymethylenhippursäureesters:

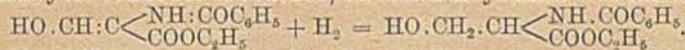


und zwar in einer Ausbeute von 60 Proc. Aus dem Natriumsalze lässt sich der Ester in Form eines dicken Oeles, welches auch in einer Kältemischung nicht krystallisirt, abscheiden. In ätherischer Lösung,

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 655.

<sup>2)</sup> D. pharm. Ges. Ber. 1901. II, 8; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 51.

die von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser versetzt wird, lässt sich der Ester durch Aluminiumamalgam reduciren, und man erhält so den N-Benzoylserinester in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 80°:



Wird dieser Ester nun einige Stunden mit Schwefelsäure (1:15) erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, und beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Benzoesäure ab. Der gelöste Theil derselben wird mit Aether entfernt. Die Schwefelsäure wird dann durch Baryumcarbonat abgeschieden, das Filtrat wird im Vacuum auf ein kleines Volumen eingedampft und endlich mit absolutem Alkohol versetzt. Das Serin scheidet sich in fein krystallinischer Form ab. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3769.)  $\beta$

### Synthese des Serins, der L-Glykosaminsäure und anderer Oxyaminosäuren.

Von Emil Fischer und Hermann Leuchs.

Es gelang den Verf., durch Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Glykolaldehyd ein Product zu erhalten, welches mit dem Serin aus Seidenleim identisch ist. Wenn schon aus dieser Synthese für das Serin mit grosser Wahrscheinlichkeit die Structurformel  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$  ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxypropionsäure) folgt, so wird dieselbe ausser Zweifel gestellt durch die Reduction der Verbindung mit Jodwasserstoff zu gewöhnlichem Alanin. Da das Isoserin unter den gleichen Bedingungen in  $\beta$ -Aminooxypropionsäure verwandelt wird, so ist damit auch der endgültige Beweis für die schon bisher übliche Structurformel des Isoserins  $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  gegeben. — Dass diese Reaction auch für  $\beta$ -Oxyaldehyde gilt, zeigt das Verhalten des Aldols, aus dem die Verf. die  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -oxyvaleriansäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$  erhielten. Aehnlich den gewöhnlichen  $\gamma$ -Oxysäuren geht sie leicht in ein Anhydrid über, welches wohl als das Lacton  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}$

aufzufassen ist. Letzteres zeigt eine merkwürdige Polymerisation, denn es verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine feste Substanz, welche die gleiche empirische Zusammensetzung, aber das doppelte Moleculargewicht hat, und die die Verf. als das Diacipiperazin betrachten. — Endlich ist es den Verf. gelungen, das Verfahren auf einige Zucker zu übertragen, indem sie

Bruyn und van Leent beschriebenen Ammoniakverbindungen ausgingen. So gab die Galaktose eine Aminosäure,

$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$ , welche die Verf. als Derivat der Galaheptose betrachten und deshalb Galaheptosaminsäure nennen. — Noch interessanter gestaltete sich das Ergebniss bei der L-Arabinose; denn die hier gewonnene Aminosäure,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$ , erwies sich als der optische Antipode der sogen. Chitaminsäure, welche durch Oxydation des Glykosamins von Ledderhose mit Brom entsteht. Durch diese Beobachtung wird die Frage nach der Constitution des Glykosamins der Lösung zugeführt. Die aus L-Arabinose entstehende Aminosäure entspricht entweder der L-Glykosamin- oder der L-Mannonsäure, und das natürliche Glykosamin ist mithin das Analogon der D-Glykose oder D-Mannose. Diese Erkenntniss macht eine Veränderung der Nomenklatur nothwendig. Die Verf. wählen daher, unter Annahme des alten von Ledderhose eingeführten Namens Glykosamin für die spätere Bezeichnung Chitosamin, für die entsprechende Säure den Namen Glykosaminsäure, so dass das aus L-Arabinose synthetisch erhaltene Product also L-Glykosaminsäure heisst. — Die künstliche Gewinnung der Glykosaminsäure legte den Gedanken nahe, die Synthese bis zur Bildung der Glykosamine fortzuführen. Das ist in folgender Weise gelungen: Behandelt man die Glykosaminsäuren mit Alkohol und Salzsäure, so entstehen Producte, welche die Verf. für Lactone halten, und diese lassen sich ähnlich den gewöhnlichen Lactonen der Zuckergruppe mit Natriumamalgam reduciren. So haben die Verf. aus der D-Glykosaminsäure das gewöhnliche D-Glykosamin erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3787.)  $\beta$

### Ueber die $\beta$ -Naphthalinsulfoderivate der Aminosäuren.

Von Emil Fischer und Peter Bergell.

Als ein neues, allgemein brauchbares Mittel für die Isolirung und Erkennung der Aminosäuren haben die Verf. die Combination mit  $\beta$ -Naphthalinsulfoclorid gefunden. Sie haben damit so schöne, in Wasser schwer lösliche Derivate erhalten, dass man mit Hilfe derselben nicht nur Glycin, *i*-Alanin und *i*-Leucin (die schon mit Benzolsulfoclorid charakteristische Derivate geben), sondern auch Serin, Oxyprolidincarbonensäure oder Glycylglycin und wahrscheinlich viele ähnlich gebildete Substanzen erkennen kann. Einen besonders guten Dienst leistete den Verf. das neue Reagens bei dem Studium der Abbauprodukte des Seidenfibroins, denn es gelang mit seiner Hilfe, dort eine Verbindung vom Typus des Glycylglycins zu isoliren. Die Verf. geben die näheren Bedingungen für die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Aminosäure an und beschreiben die einzelnen  $\beta$ -Naphthalinsulfoderivate näher. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3779.)  $\beta$

### Die Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Alkoholsäuren.

Von Alfred Einhorn und Carl Mettler.

Nach Einhorn und Hollandt entstehen bei der Einwirkung von Phosgen auf in Pyridin gelöste organische Säuren die Chloride derselben. Die vorliegende Arbeit bringt die Resultate analoger Versuche mit einigen Alkoholsäuren der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe. Diese Säuren verhalten sich durchaus verschieden. Als wesentlichstes Ergebniss der Arbeit kann Folgendes kurz hervorgehoben werden: Den Reactionen, welche sich bei der Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäuren abspielen, ist gemeinsam, dass sie beide zu wasserärmeren Endproducten führen, jedoch erfolgt die Anhydridbildung in durchaus verschiedener Weise und führt bei den  $\alpha$ -Oxysäuren zu neutralen, di- und polymolecularen cyklischen Estern  $(\text{R.CH.O})_x$ , bei den  $\beta$ -Oxysäuren zu den zugehörigen ungesättigten Säuren  $\text{R.CH:CH.COOH}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3639.)  $\beta$

### Ueber die Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Säureamide.

Von Alfred Einhorn und Carl Mettler.

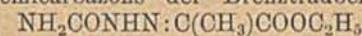
Die Verf. haben das Phosgen-Pyridin-Reagens auch auf Säureamide einwirken lassen, in der Hoffnung, dass es gelingen möchte, sie damit in glatter Weise in die Nitrile überzuführen, was auch in der That möglich ist. Das Benzamid liefert hierbei keine Nebenproducte, sondern ausschliesslich Benzonitril; das Salicylamid hingegen giebt neben dem Salicylsäurenitril auch geringe Mengen (etwa 4 Proc.) Carbonylsalicylamid: Letzteres ist Basen gegenüber sehr resistent und wird von ihnen erst bei höherer Temperatur angegriffen. Erhitzt man es z. B. mit Anilin auf 200°, so bildet sich Diphenylharnstoff, und Salicylamid wird regenerirt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3647.)  $\beta$

### Die Ringcondensation von Estern

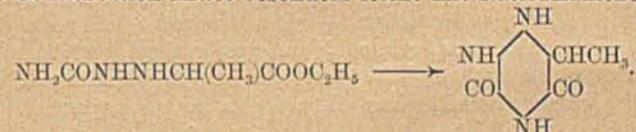
#### der Uramido- und Semicarbazinsäuren mit Natriumalkoholat.

Von J. R. Bayley.

Verf. hat in Gemeinschaft mit C. P. Norby gefunden, dass der Aethylester der Hydantoinensäure bei der Behandlung mit Natrium- oder Kaliumalkoholat leicht in das Natrium- bzw. Kaliumsalz des Hydantoin- übergeht. Die weitere Untersuchung hat nun dem Verf. gezeigt, dass Natriumalkoholat als allgemeines Reagens verwendet werden kann, um Ringcondensationen mit den Estern sowohl der Uramidosäuren, als auch der Semicarbazinsäuren zu bewirken. Alle Versuche, Alkohol aus dem Aethylester des Semicarbazons der Brenztraubensäure



abzuspalten, waren vergeblich. Dies ist ziemlich eigenthümlich in Hinsicht auf die Thatsache, dass der Aethylester der Semicarbazinpropionsäure leicht in das entsprechende Dihydromethyldioxy- $\alpha$ -triazin übergeht. Letztere Condensation findet besonders leicht mit Natriumalkoholat statt:



Ferner wurde das Verhalten des Benzoylderivates des Semicarbazinpropionsäureäthylesters gegen Natriumalkoholat untersucht. Es bildete sich hierbei ein Benzoyltriazin. Dasselbe kann jedoch durch wässriges Alkali in 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure übergeführt werden. Wenn zu dem Aethylester der Semicarbazinpropionsäure, in absolutem Alkohol gelöst, alkoholisches Kali zugegeben wird, so beginnt nach wenigen Minuten eine Abscheidung des Dihydromethyldioxy- $\alpha$ -triazins. Hydantoin- säureäthylester hingegen wird durch alkoholisches Kali verseift. — Wenn Hydantoinensäure oder Semicarbazinsäuren mit 3-proc. alkoholischer Chlorwasserstoffsäure 2 Wochen stehen gelassen werden, so tritt Esterbildung ohne Ringcondensation ein. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 386.)  $\gamma$

### Neue Versuche mit Camphocarbonensäure. 2. Mittheilung.

Von J. W. Brühl.

Die Ergebnisse seiner Untersuchung fasst Verf. folgendermassen zusammen: 1. Die mittels metallischen Natriums in nicht dissociirenden Medien (Aether, Benzol etc.) dargestellten Natriumverbindungen der Camphocarbonensäureester verhalten sich gegen Alkylhaloide ganz anders als Natriacetessigester und andere Natriumverbindungen von  $\beta$ -Keton- säureestern; sie reagieren nämlich gar nicht. Die in gut dissociirenden Medien (Alkoholen) mittels der Alkoholate dargestellten Natriumverbindungen der Camphocarbonensäureester reagieren dagegen mit Alkylhalo- iden ebenso wie andere Natrium- $\beta$ -ketonsäureester und liefern die entsprechenden Alkylsubstitutionsproducte. Die Ursache dieser seltsamen Erscheinung ist noch nicht festgestellt, es scheint fast, als wenn es zwei verschiedenartige Natriumverbindungen der Camphocarbonensäureester gäbe: eine in der Enolform,  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{C.CO}_2\text{R} \\ \text{C.ONa} \end{array}$  und eine in der Ketoform  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{CNa.CO}_2\text{R} \\ \text{CO} \end{array}$ . 2. Die Alkylsubstitutionsproducte der Camphocarbonensäureester zeigen im Gegensatz zu den Alkylderivaten anderer  $\beta$ -Keton- säureester eine sehr

merkwürdige Widerstandskraft gegenüber Verseifungsmitteln. Das eingetretene Alkyl bildet also ein Schutzmittel für den Estercomplex. 3. Als auffallend wirksame Verseifungsmittel haben sich die Alkohollösungen von maximaler Concentration, insbesondere das 15-proc. Natrium-methylat erwiesen. Dieses ist im Stande, die so widerstandsfähigen Alkylcamphocarbonsäureester allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei gelinder Wärme zu verseifen. Auf diese Weise gelang es, die wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher unbekannt gebliebene Methylcamphocarbonsäure zu fassen. 4. Besonders merkwürdig ist das Verhalten der allylirten Camphocarbonsäureester bei der Verseifung. Diese ist mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien sehr schwer, mit Salzsäure gar nicht, aber mittels 15-proc. Natriummethylates ebenfalls schon bei ganz gelinder Wärme ausführbar. Es wird jedoch hierbei keine Allylcamphocarbonsäure erhalten, ebenso wenig Allylcamphor, sondern ein Product, welches im Wesentlichen die aus intermediär gebildeter Allylcamphocarbonsäure durch Hydratation entstandene zweibasische Allylhomocamphorsäure enthält. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3619.)  $\beta$

### Ueber das $\alpha$ -Hydroxyphenylbutyrolacton und seine Ueberführung in Benzoylpropionsäure.

Von E. Erlenmeyer jun.

Das  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -phenylbutyrolacton  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  erhielt Verf. (in Gemeinschaft mit Giloy) durch Reduction der Benzoylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam. Dieses Lacton geht durch nur 2-stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure auffallend leicht in  $\beta$ -Benzoylpropionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , vom Schmelzpunkt 116° über. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3767.)  $\beta$

### Zur Synthese aromatischer Oxyalkohole.

Von O. Manasse.

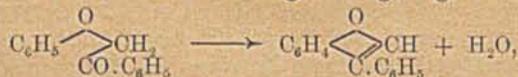
Unter Bezugnahme auf seine frühere Arbeit über die Synthese von Phenolalkoholen durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenole<sup>3)</sup> berichtet Verf. nachträglich über die Darstellung einiger Phenolalkohole, nämlich *m*-Xylenol-1,3,4-alkohol-5, Pseudocumenolalkohol, Kreosolalkohol, Eugenolalkohol, Thymolalkohol, Carvacrolalkohol, *o*-Oxychinolinalkohol, die näher beschrieben werden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3844.)  $\beta$

### Einwirkung

#### von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol und Benzolderivate.

Von R. Stoermer und P. Atenstädt.

Schon Vandevelde hat das Phenoxyessigsäurechlorid auf Benzol einwirken lassen, er hat aber das dabei entstehende Phenoxyacetophenon (Benzoylcarbinolphenyläther) offenbar nur in sehr geringer Menge und nicht reinem Zustande erhalten; die Verf. haben die Verbindung zwar auch nur in geringer Ausbeute, aber krystallisiert erhalten. Dagegen wirkt das Säurechlorid leicht auf die Homologen und Derivate des Benzols ein, und man kann so ganz leicht und glatt die Homologen etc. des genannten Ketons darstellen. — Die Versuche mit dem Säurechlorid wurden unternommen, einmal, um aus den zu gewinnenden Ketonen durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem noch unbekanntem 2-Phenylcumaron und seinen Homologen zu gelangen:



und dann, um aus dem Säurechlorid durch intramolekulare Abspaltung von Salzsäure, das aus Phenoxyessigsäure nur relativ schwer zugängliche

Cumaron zu erhalten:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{Cl}) \cdot \text{CH} + \text{HCl}$ .

Die Phenoxyacetophenone waren aber im Gegensatz zu dem leicht zum Methylcumaron condensirbaren Phenoxyacetone auf keine Weise zum Ringschluss zu bringen. — Das Cumaron erhielten die Verf. leicht aus dem Phenoxyessigsäurechlorid bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, noch besser bei Gegenwart von Benzol (Ausbeute bis zu 15 Proc.). In analoger Weise konnten die Verf. aus Phenoxypropionsäurechlorid 1-Methylcumaron darstellen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3560.)  $\beta$

### Ueber ein Verfahren zur Bildung von Diphenylaminen.

Von Raymond Vidal.

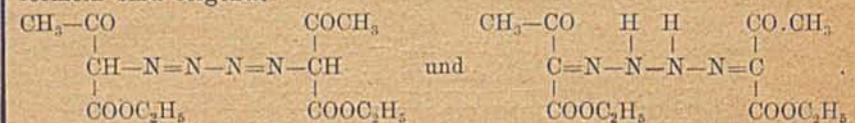
Die Bildung von einfachem Diphenylamin durch Erhitzen von Anilin mit seinem Chlorhydrat in geschlossenen Gefäße geht bei relativ hoher Temperatur mit beschränkter Ausbeute vor sich. Nicht so ist es bei der Bildung mehr complexer Diphenylamine, d. h. derjenigen, welche verschiedene Functionen zulassen. Es ist thatsächlich sehr leicht, entweder die Bildung des Dioxydiphenylamins zu verwirklichen, indem man das salzsaure *p*-Amidophenol mit *p*-Phenylendiamin erhitzt, oder auch diejenige des Diamidodiphenylamins, indem man das salzsaure *p*-Phenylendiamin mit dieser Base erhitzt. Im zweiten Falle kann man das salzsaure *p*-Amidophenol durch das salzsaure *p*-Phenylendiamin und das *p*-Phenyl-

diamin durch das *p*-Amidophenol ersetzen. Am besten führt man diese Reactionen im geschlossenen Gefäße im Oelbade bei einer Temperatur von etwa 200° innerhalb 4 Std. aus. Die Reaction ist hauptsächlich glatt in Gegenwart von Wasser in etwa der 3—4-fachen Gewichtsmenge der in Reaction tretenden Substanzen, welche in molecularem Verhältnisse verwendet werden müssen. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Beim Oeffnen des Autoklaven findet man eine krystallinische weisse Masse vor, welche an der Luft rasch schwarz wird. Wird salzsaures Diamidophenol unter den oben angegebenen Bedingungen mit *p*-Amidophenol oder mit *p*-Phenylendiamin erhitzt, so entstehen trisubstituirte Diphenylamine, die aber schon beim Oeffnen des Autoklaven eine schwärzliche Masse bilden. Die monosubstituirten Diphenylamine erhält man ebenfalls nach demselben Verfahren, indem man aromatische salzsaure Amine, Oxyamine oder Diamine mit aromatischen Oxyaminen, Diaminen oder Aminen erhitzt. Diese Reaction lässt sich verallgemeinern. Beschaffenheit und Stellung der Functionen in den der Reaction unterworfenen Substanzen kann beliebig sein. (Monit. scient. 1902. 4. Sér. 16, 870.)  $\gamma$

### Ueber die Diazotirung des Hydrazins.

Von M. Betti.

Bisher war es nicht gelungen, die Amingruppe des Hydrazins in die Diazogruppe zu verwandeln und die Verbindung  $\text{HN}=\text{N}-\text{N}=\text{NH}$  zu erhalten. Ein Substitutionsproduct dieser Verbindung stellt nun Verf. durch Einwirkung von Hydrazin auf Nitrosoacetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  dar. Diese Verbindung erhält er, indem er zu 13 g (1 Mol.) mit Wasser verdünnter Acetessigsäure unter Schütteln und Abkühlen die entsprechende Menge  $\frac{1}{2}$ -Natriumhydroxyldlösung und, sobald die gelbe Flüssigkeit ganz klar geworden ist, noch 6,9 g (1 Mol.) Natriumnitrit zusetzt. Gleich nachher werden zur Mischung, immer unter Abkühlen und Schütteln, 200 ccm  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaction hinzugesetzt. Nur die letzten Tropfen verursachen eine schwache Entwicklung röthlicher Dämpfe. Die klare, beinahe farblose, den gebildeten Nitrosoacetessigsäureester enthaltende Flüssigkeit wird nun sich selbst überlassen, dann wird in dieselbe längs der Wände des Gefäßes die gesättigte kalte Lösung von  $\frac{1}{2}$  Mol. (6,5 g) Hydrazinsulfat hinzuzuließen gelassen. Die Mischung wird fast sogleich grünlich-gelb und nach  $\frac{1}{4}$  Stunde trübe; nach 5—6 Stunden verwandelt sie sich in eine dicke, krystallinische Masse. Die abgepressten Krystalle sind beinahe unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, auch in der Kälte, unlöslich in Benzol. Schmelzp. 197°. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol entspricht ihre Zusammensetzung der Rohformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6$ . Die zwei für die Verbindung möglichen Structurformeln sind folgende:



Die Rohformel wurde auch durch eine kryoskopische Bestimmung des Moleculargewichtes bestätigt, bei der Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde. (Gazz. chim. ital. 1902. 32, 2. Vol., 146.)  $\zeta$

Ueber Meta- und Parasaccharin. Von H. Kiliani und H. Naegell. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3528.)

Ueber die Condensation von Phenoxyacetone mit Benzaldehyd. Von R. Stoermer und R. Wehler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3549.)

Zur Kenntniss des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes. Von Franz Sachs und Willy Lewin. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3569.)

Notiz zur Ueberführung von Bromamiden in Amine. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3579.)

Die Reaction zwischen Jodessigsäureestern und Kairolin. Von E. Wedekind und R. Oechslen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3580.)

Ueber die Verbindungen der Mesoxalsäure (Dioxyalonsäure) und Glyoxylsäure mit Guanidin. Von L. Kaess und J. Gruszkiewicz. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3600.)

Ueber Dikresotide. Von Alfred Einhorn und Carl Mettler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3644.)

Zur Kenntniss des Carbonylsalicylamides. Von Alfred Einhorn und Julius Schmidlin. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3658.)

Zur Kenntniss des Aminocamphors. Von Alfred Einhorn und Stephan Jahn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3657.)

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkylpyridone und -Chinolone. (IV. Mittheilung.) Von Otto Fischer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3674.)

Ein Beitrag zur Kenntniss der Phenylhydrazide organischer Säuren. Von Carl Bülow. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3684.)

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf *m*-Tolylhydroxylamin. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3697.)

Controlversuche über Chlor-*m*-toluidine und Chlor-*m*-aminobenzoösäuren. Von Eug. Bamberger und Jos. de Werra. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3711.)

Ueber einige Umsetzungen des Bis-Trimethyläthylennitrosates. Von Jul. Schmidt und C. Patric Austin. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3721.)

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 2409; Chem.-Ztg. Repert. 1894. 18, 271.

Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitroschlorid (2-Chlor-3-nitroso-3-methylbutan). Von Julius Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3727.)

Ueber Trimethyläthylennitrosit. Erwiderung an Herrn A. Hantzsch. Von Julius Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3737.)

Ueber die 1,3,4-Xylidin-5-sulfosäure. Von Alfred Junghahn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3747.)

Zur Kenntniss des Amidoacetons. Von S. Gabriel und J. Colman. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3805.)

Ueber Oxyamphor. Von O. Manasse. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3811.)

Reactionen des Camphorchinons. Von O. Manasse und E. Samuel. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3829.)

Derivate der normalen und der Isobutyrylbrenztraubensäure. Von A. Lapworth und A. C. Osborn Hann. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1485.)

Optisch active Ester von  $\beta$ -Ketonsäuren und  $\beta$ -Aldehydsäuren. Theil I. Formylphenylessigsäuremethylester. Theil II. Acetessigsäuremethylester. Von A. Lapworth und A. C. Osborn Hann. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1491, 1499.)

Die Einwirkung von Natriumamid und acylsubstituirten Natriumamiden auf organische Ester. Von A. W. Titherley. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1520.)

3,5-Dichlor-o-xylol und 3,5-Dichlor-o-phthalsäure. Von A. W. Crossley und H. R. Le Sueur. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1533.)

Ueber die Glykokollverbindungen einiger Phenole. Von A. Einhorn und H. Hütz. (Arch. Pharm. 1902. 240, 631.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden.

Von E. Rupp und A. Finck.

Die jodometrische Bestimmung der phosphorigen Säure ist nach den Untersuchungen der Verf. wohl durchführbar, die diesbezügliche Vorschrift ist, wie folgt, zu formuliren: Das Analysenmaterial wird in geeigneter Menge mit Natriumbicarbonat (0,5–1,5 g) alkalisirt, in gut verschliessbarer Flasche mit einem reichlichen Ueberschusse von  $\frac{n}{10}$ -Jod versetzt und an einem vor directem Lichte geschützten Orte bei Zimmertemperatur 2 Std. stehen gelassen. Hierauf wird der Ueberschuss an Jod unter Anwendung von Stärke als Indicator mittels  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfates zurückgemessen. — Die Jodometrie der phosphorigen Säure ist weiterhin verwertbar zu Gehaltsbestimmungen von Halogenphosphorpräparaten an Phosphortrihalogenid (Verunreinigungen an Arsen werden hierbei allerdings als Halogenphosphor mitgerechnet), indem man in Wasser löst —  $PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$  — und jodoxydimetrisch weiter behandelt, wobei die Phosphorsäure bildenden Oxyhalogenide und Pentahalogenide ausser Betracht fallen. Die Verf. führen als Beispiel dies aus am Phosphortribromid und Phosphortrichlorid. Wesentlich verwickelter liegen die Zersetzungsvorgänge zwischen Phosphorjodiden und Wasser, weshalb letztere nicht ohne Weiteres auf obige Weise bestimmbar sind. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3691.)  $\beta$

##### Zur Jodometrie der schwefligen Säure.

Von E. Rupp.

Die maassanalytische Bestimmung von schwefliger Säure mittels Jods liefert bekanntlich nur dann richtige Resultate, wenn man die Schwefligsäurelösung bezw. die angesäuerte Lösung eines Sulfites zur Jodlösung bis zur Entfärbung hiessen lässt. Wird umgekehrt verfahren, so vollzieht sich, falls nicht ganz verdünnte Schwefeldioxydlösungen vorliegen, neben dem Prozesse:  $2SO_2 + 4J + 4H_2O = 4HJ + 2H_2SO_4$  die secundäre Reaction:  $SO_2 + 4HJ = 4J + 2H_2O + S$ . Fordos und Gelis suchten dem in der Weise entgegen zu wirken, dass die Titration in alkalischer Lösung ausgeführt wird, damit der reducirend wirkende Jodwasserstoff sofort bei seiner Entstehung entfernt wird. In der That wurde die Angabe, die mit Natriumbicarbonat und Stärkelösung versetzte Lösung der schwefligen Säure mit Jod auf eintretende Bläuung zu titriren, verschiedentlich aufgenommen. Nach Treadwell<sup>4)</sup> werden jedoch auch hierbei falsche Resultate gewonnen. Auf Grund verschiedener hierüber angestellter Versuche kommt Verf. nun zu dem Ergebnisse, dass die schweflige Säure analog der arsenigen Säure in bicarbonatalkalischer Lösung wohl titrirbar ist, jedoch nur in Form einer Resttitration mit  $\frac{1}{4}$ -stünd. Reaktionsdauer, indem die Oxydationsgeschwindigkeit der gebundenen schwefligen Säure wesentlich geringer ist als diejenige der freien Säure bezw. des Schwefeldioxydes. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3694.)  $\beta$

##### Die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen.

Von H. C. Sherman.

Verf. hat die verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung des Schwefels bezw. des Phosphors Anwendung finden, auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit hin geprüft und ist zu folgenden Schlüssen gekommen: Für die Bestimmung des Schwefels wird die Methode der Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff vorgezogen. Gleich gute Re-

sultate wurden nach der Hydroxyd-Peroxyd-Methode (Osborne) erhalten, die Ausführung ist aber weniger bequem. Die Salpetersäure-Methode gab niedrigere Resultate. Bei der Bestimmung des Phosphors wurden praktisch identische Resultate erhalten, gleichviel ob die Substanz durch die Verbrennung in Sauerstoff, durch Erhitzen mit Carbonat und Nitrat, oder durch Kochen mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat oxydirt wurde. Für die Analyse von Futterstoffen und physiologischen Producten wird sich die letzterwähnte Methode wahrscheinlich am besten eignen, besonders in Laboratorien, wo die Kjeldahl'sche Methode am meisten angewendet wird. Bei der Analyse von animalischen und vegetabilischen Stoffen ist eine viel grössere Gefahr für den Verlust durch Verflüchtigung für den Schwefel als für den Phosphor vorhanden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1100.)  $\gamma$

##### Die quantitative Bestimmung des Selen in organischen Verbindungen.

Von R. E. Lyons und F. L. Shinn.

Die Verf. empfehlen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Selen in organischen Verbindungen: Man erhitzt eine abgewogene Menge der Substanz in einem zugeschmolzenen Rohre mit rother rauchender Salpetersäure 1 Std. oder länger bei 235–240° C. Danach wird der Inhalt des Rohres sammt dem Waschwasser in eine Abdampfschale von etwa 400 ccm eingegossen, und es wird etwa  $\frac{1}{4}$  mehr Silber- oder Zinknitrat, als theoretisch für die Vereinigung mit der vorhandenen selenigen Säure erforderlich ist, hinzugegeben. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Die Seitenwände der Schale spült man mit etwas Wasser ab und dampft wieder zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit etwa 50 ccm verdünntem Ammoniumhydroxyd zweimal behandelt und nach jeder Zugabe abgedampft. Hierauf wird Wasser zugegeben und abgedampft, was ebenfalls zweimal ausgeführt wird, um der völligen Entfernung des freien Ammoniaks sicher zu sein. Nach dem Erkalten wäscht man den Rückstand mit Wasser, giesst das Waschwasser auf ein Filter ab, bis es frei von Nitraten ist. Das Filter bringt man in eine Abdampfschale, zersetzt das selenigsaure Silber oder Zink mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,124), verdünnt die Lösung auf etwa 300 ccm mit Wasser und giebt einige Stücke Eis hinzu. Nun lässt man  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung in geringem Ueberschusse zulaufen, lässt das Gemisch 1 Std. stehen und bestimmt den Ueberschuss des Thiosulfates durch Titriren mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,001975 g metallisches Selen. Die gravimetrische Bestimmung des Selen: a) Wurde Silbernitrat verwendet, so filtrirt man nach der Zersetzung des Silberselemit-Ammoniaks mit Salzsäure, wäscht das Filter chlorfrei aus und reducirt im Filtrate die selenige Säure mittels Natriumbisulfites. — b) War Zinknitrat verwendet worden, so kann das Filtriren nach der Zersetzung mit Salzsäure unterlassen werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1087.)  $\gamma$

##### Die Bestimmung der Bromsäure durch directe Einwirkung von arseniger Säure.

Von F. A. Gooch und J. C. Blake.

Früher war von Gooch und Pulman gezeigt worden<sup>5)</sup>, dass Jodsäure quantitativ durch arsenige Säure reducirt werden kann. Jetzt haben die Verf. den Versuch gemacht, arsenige Säure in ähnlicher Weise nach der Gleichung:  $3H_3AsO_3 + HBrO_3 = 3H_3AsO_4 + HBr$  zur quantitativen Bestimmung von Bromsäure zu verwenden. Nach den angestellten Versuchen scheint es, dass die bei den Werthen nach dem Jodid- und dem Arsenitverfahren beobachteten Fehlbeiträge in zufriedenstellender Weise durch die im Brat vorhandenen geringen Mengen von Chlorat erklärt werden können. Demnach lässt sich die Oxydationswirkung eines Bromates in der Weise bestimmen, dass man die Lösung mit einem bekannten Ueberschusse von Arsenitoxyd und Schwefelsäure kocht und die Menge des unverändert zurückbleibenden Arsenitoxides bestimmt. Chlorat wird bei dieser Behandlung, wie die Verf. direct nachgewiesen haben, kaum angegriffen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 96.)  $\delta$

##### Ueber die Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein.

Von A.

Auf Grund eines reichhaltigen Materials giebt Verf. für die Analyse des Chromeisensteins in einfachster und erfolgreichster Form folgenden Gang an. Im Wesentlichen besteht die Analyse in dem Aufschlusse des Erzes nach Christomanos und der Bestimmung der Chromsäure nach Schwarz. Das Gemisch zum Aufschluss soll aus 1 Th. Aetznatron und 2 Th. gebrannter Magnesia bestehen. Zur Analyse werden 0,2–0,3 g auf das Allerfeinste verriebenes Erz genommen und mit 2–3 g des Gemisches im Platintiegel aufgeschlossen, was in 1 Std. bei nicht fest schliessendem Deckel und unter häufigem Umrühren mit einem spatelförmigen Platindraht, der im Tiegel verbleibt, geschehen ist. Die Masse soll nur leicht fritten, um dem Sauerstoffe genügenden Zutritt zu gewähren. Obgleich Platintiegel etwas angegriffen werden, sind sie der Bequemlichkeit wegen Silber- oder Goldtiegel vorzuziehen. Der erkaltete Tiegelinhalt wird in einem Becherglase in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, als Boden-

<sup>4)</sup> Analytische Chemie 1902. Bd. II, S. 450.

<sup>5)</sup> Amer. Journ. Sc. (Sill.) 1901. 12, 450.

satz dürfen keine dunklen Partikelchen zu erkennen sein; die vom Erz herrühren. Die Lösung wird nun, ohne zu filtriren, mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser verdünnt und nach Schwarz mit Eisenoxydulsulfat und Permanganat titrirt. Das Ende der Rücktitration mit Permanganat wird am besten gegen eine gelbe Flamme (einer Petroleumlampe) erkannt. Nach Zusatz von Eisenlösung wird die Flüssigkeit grasgrün, und der Ueberschuss von Permanganat lässt sich durch die violett gefärbte Flamme beim Durchschauen durch den Titirkolben erkennen. Etwas Uebung ist erforderlich, um den Farbenschlag zu erkennen, doch wird derselbe sehr scharf wahrgenommen. (*Chimik 1902. 2, 799.*) *a*

#### Titerstellung des Kaliumpermanganates mit oxalsauren Salzen.

Von C. Rüst.

Unter sämmtlichen oxalsauren Salzen hält Verf. das Mangansalz  $MnC_2O_4 + 2H_2O$  am geeignetsten zur Einstellung von Permanganatlösung, da dasselbe nicht hygroskopisch ist und eine constante Zusammensetzung hat, d. h. stets mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Zur Darstellung des Manganooxalates wird reines Mangancarbonat in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit so viel einer warmen Oxalsäurelösung versetzt, dass die Lösung deutlich sauer reagirt. Das Manganoxalat wäscht man erst durch Decantiren und schliesslich unter Verwendung der Saugpumpe aus. Das Trocknen des Salzes erfolgt zwischen Fliesspapier an der Luft. Das zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung ebenfalls vorgeschlagene Bleioxalat hält Verf. wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Schwefelsäure für unpraktisch. (*Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 606.*) *st*

#### Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle.

Von A. Rössing.

Das zur Bestimmung von Schwefelcalcium in der Knochenkohle gebräuchliche Verfahren, nach welchem das Schwefelcalcium aus der Differenz der vor und nach der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure gefundenen Schwefelsäure berechnet wird, liefert nur bei Gegenwart verhältnissmässig geringer Mengen Schwefelcalciums brauchbare Resultate, anderenfalls, d. h. wenn nicht schon im ersten Moment die zur Oxydation des Schwefels erforderliche Menge Chlor vorhanden ist, entweicht ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff. Verf. empfiehlt daher für die Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung. Zu diesem Zwecke werden 10–25 g Knochenkohle mit 10 ccm Wasser und ebenso viel reiner 25-proc. Kalilauge angerührt, alsdann mit starkem Bromwasser und schliesslich mit so viel reinem Brom versetzt, dass die Mischung deutlich nach diesem riecht. Jetzt erhitzt man das Gemisch zum Sieden, macht mit Salzsäure stark sauer und verwendet einen aliquoten Theil der auf 250 ccm gebrachten und filtrirten Flüssigkeit zur Bestimmung der Schwefelsäure. (*Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 610.*) *st*

#### Stannochlorid.

Von M. de Jong.

Wie Verf. beobachtet hat, ist Zinnchlorür auch in Aether löslich. Diese Eigenschaft dürfte deshalb von besonderem Interesse sein, weil man zur Prüfung verschiedener Körper auf Arsen statt des Bettendorfschen Reagens mit Vortheil eine ätherische Lösung von Zinnchlorür verwenden kann. Zur Herstellung der Lösung werden 25 g Zinnchlorür mit 100 ccm Aether geschüttelt und 20 ccm Salzsäure hinzugegeben. Zur Verwendung gelangt die klar abgegossene Flüssigkeit. Fügt man zu einer Lösung eines arsenhaltigen Körpers 5 ccm Salzsäure und ebenso viel ätherische Zinnchlorürlösung, schüttelt um und erwärmt die Mischung wenigstens 1 Min. lang auf  $40^\circ$ , so tritt an der Berührungsstelle der Salzsäure und des Aethers ein bräunlich-rother Ring auf. Auf diese Weise gelingt es noch, 0,02 mg arsenige Säure mit Sicherheit nachzuweisen. Bei dieser Reaction soll auch Schwefelsäure nicht störend wirken, welche bekanntlich bei der Ausführung der Bettendorfschen Reaction, z. B. bei der Prüfung von Wismuthsalzen, nicht zugegen sein darf. Weiter wurde nachgewiesen, dass Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür beim Kochen löslich ist, eine Eigenschaft, welche eventuell zum Nachweise von Bleisulfat Verwendung finden kann. (*Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 596.*) *st*

#### Probe für gold-silberhaltiges Kupfer.

Von Thomas B. Swift.

Verf. giebt eine neue Modification einer Untersuchungsmethode auf Edelmetalle in Kupfersorten (Anodenkupfer, Bessemerkupfer) bekannt, die in einzelnen Fällen bessere Resultate liefern soll als die Combinationsmethode. Der wesentliche Unterschied besteht nur in einer vorhergehenden Amalgamation der Kupferspähne. 1 Probitonne Kupfer wird mit 25 ccm Wasser übergossen und 5 ccm einer Mercurinitratlösung (50 g in 1 l) zugesetzt; das Kupfer amalgamirt sich. Man löst dasselbe in 200 ccm verdünnter Salpetersäure (475 ccm in 1 l) auf, erwärmt später, giebt 150 ccm heisses Wasser hinzu und filtrirt. Die ersten Filtrate giesst man nochmals auf. Der auf dem Filter befindliche unlösliche Quecksilberniederschlag schliesst alles Gold ein; derselbe wird mit Probirblei auf dem Ansiedescherben eingeschmolzen. Aus dem Filtrate fällt man mit Kochsalz das Silber, jedoch darf nur ein geringer

Salzüberschuss genommen werden. Der Silberniederschlag wird ebenfalls angesotten. Verf. giebt eine Anzahl Vergleichsresultate nach verschiedenen Methoden. Daraus wird ersichtlich, dass diese Modification etwas höhere Resultate liefert als die anderen. (*Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 650.*) *u*

#### Ueber ein neues Densimeter, das ohne Verdampfung das Gewicht der im Harne gelösten festen Stoffe erkennen lässt.

Von Vadam.

Die Berechnung der gelösten Stoffe aus dem specifischen Gewichte mit Hilfe eines feststehenden Coefficienten führt, wie Amann zeigte, zu irrigen Resultaten, da dieser Coefficient sich mit der Concentration ändert. Verf. hat deshalb ein Aräometer construirt, dessen Scalen auf beide Seiten vertheilt sind. Auf der einen Seite erkennt man, wie bisher, das specifische Gewicht, auf der anderen die dafür unter Berücksichtigung der erwähnten Variation berechnete Menge gelöster fester Substanzen. (*Bull. gén. Thérap. 1902. 144, 647.*) *sp*

#### Bestimmung der stickstoffhaltigen Harnbestandtheile mit Sublimat.

Von E. Freund und R. Fellner.

Die in neuerer Zeit eingehender berücksichtigte Wichtigkeit des gegenseitigen Verhältnisses der stickstoffhaltigen Harnbestandtheile lässt es als wünschenswerth erscheinen, ein Verfahren zu besitzen, das gestatten würde, die Grösse des Extractivstickstoffs in der Form eines Niederschlages zu bestimmen. Nach einer Reihe von unbefriedigenden Versuchen mit Phosphorwolframsäure und Kupfersulfat-Natronlauge ergaben Versuche mit Sublimatfällung zufriedenstellende Ergebnisse. Die Verf. haben sich zunächst überzeugt, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns bis auf äusserste Spuren in Fällung zu bringen sind, wenn man Harn mit der genügenden Menge gesättigter Sublimatlösung und mit kohlensaurem Natrium im Ueberschuss versetzt. Weitere Versuche haben dann gelehrt, dass sich die einzelnen stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns in verschiedene Fractionen des Sublimatniederschlages bringen lassen, wenn man ausser dem Sublimat noch Zusätze von Säuren und einzelnen Salzen vornimmt. Zusatz von Sublimat allein zu einem schwach sauren Harn fällt sowohl Harnsäure, als auch Xanthinbasen; die Empfindlichkeit dieser Fällung hängt wesentlich von den Aciditätsverhältnissen ab. Ein weiteres beeinflussendes Moment ist die Menge des zugesetzten Sublimates. Will man zu vollständigen Fällungen und zu Verbindungen gleichartiger Zusammensetzung gelangen, so ist nicht nur ein Ueberschuss, sondern ein Ueberschuss, der in einem bestimmten Verhältnisse zu den fällbaren Substanzen steht, zuzusetzen. Dies ist der Fall, wenn so viel Sublimat zugesetzt wurde, dass auf Zusatz von Natriumcarbonat der entstehende Niederschlag weder weisse, noch rothe, sondern gelbe Färbung zeigte. Es muss demnach dem Zusatze des Sublimates immer eine diesbezügliche Prüfung vorangehen. Es genügt, festzustellen, ob man zu 5 ccm Harn 5, 10 oder 15 oder mehr ccm Sublimatlösung setzen muss, um mit Natriumcarbonat gelb gefärbten Niederschlag zu erhalten. Giebt man nach dieser Feststellung zu Harn (50 ccm mit 5 Tropfen einer 1-proc. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium versetzt) zunächst Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction, dann die genügende Menge Sublimatlösung und setzt nun wenige Tropfen einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natrium nebst Essigsäure bis zum Verschwinden freier Salzsäure zu, dann entsteht ein Niederschlag, der Harnsäure sowie Xanthinbasen vollkommen in sich einschliesst, von Kreatinin aber nicht einmal Spuren enthält. Die Grösse des Zusatzes der Lösung von Essigsäure mit essigsaurem Natrium kann genau unter Zuhilfenahme von Dimethylamidobenzol als Indicator bestimmt werden; es muss so lange zugetropft werden, bis ein herausgenommener Tropfen auf Zusatz von Dimethylamidobenzol keine orange-rothe Färbung mehr zeigt. Aus dem Filtrate von diesem ersten Niederschlage lässt sich das Kreatinin nebst dem Ammoniak durch Zusatz des gleichen Volumens einer 50-proc. Lösung von essigsaurem Natrium vollkommen ausfällen. Die getrennte Bestimmung des Kreatinins und Ammoniaks lässt sich dadurch erzielen, dass man den Niederschlag, der beide Substanzen enthält, in Salzsäure löst und in der erhaltenen Lösung einerseits den Gesamtstickstoff bestimmt und in einem Theile der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Jodkaliumlösung und Alkalisierung mit Kalilauge Ammoniak als Oxydimercuriammoniumjodid ausfällt und das Filtrat nach Kjeldahl untersucht; auch die Titration des Quecksilbergehaltes mittels Cyankaliums und Silbernitrate lieferte zufriedenstellende Resultate. Aus dem alloxurkörper-, kreatinin- und ammoniakfreien Filtrate haben die Verf. nun Harnstoff auf verschiedene Weise zu fällen gesucht und sind damit beschäftigt, die Verhältnisse zu studiren, bei deren Einhaltung die genaue Bestimmung der einzelnen stickstoffhaltigen Bestandtheile des pathologischen Harns ermöglicht wäre. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 46, 401.*) *w*

#### Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweissbestimmung.

Von A. Jolles.

Des Verf. Methode zur quantitativen Bestimmung der Eiweisskörper im Harne gründet sich darauf, dass die in Betracht kommenden Eiweisskörper bei entsprechend geleiteter Oxydation mit Kaliumpermanganat die Hauptmenge des Stickstoffs als Harnstoff abspalten, welcher neben

etwa gebildeten Ammoniumsalsen mit Natriumhypobromit bekanntlich in freien Stickstoff zerlegt wird, den man im Azotometer misst. Bei der Ausführung fällt man aus 25—100 ccm eines mit Kochsalz und etwas Essigsäure versetzten Harnes das Eiweiss durch Erhitzen, filtrirt den Niederschlag ab, spritzt ihn nach dem Auswaschen in ein Becherglas und bringt den Inhalt des letzteren mit Wasser auf 300—400 ccm. Nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und so lange 0,8-proc. Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, bis bei fortgesetztem Kochen Abscheidung von Mangansuperoxyd eintritt. Die Lösung dampft man jetzt ein, wobei sich das Mangansuperoxyd vollständig löst, fügt hierauf wieder Permanganatlösung in Portionen von je 1 ccm hinzu und fährt mit dem Permanganatzusatz fort, bis das abgeschiedene Mangansuperoxyd auch nach 15—30 Min. langem Kochen nicht mehr verschwindet. Der Mangansuperoxydniederschlag wird durch Zusatz von etwas Oxalsäure gelöst, die Flüssigkeit auf 50 ccm eingedampft und nach dem Erkalten unter beständigem Umrühren und Kühlen mit 33-proc. Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die so vorbereitete Lösung behandelt man alsdann in bekannter Weise im Azotometer und misst den entwickelten Stickstoff. Nach den Versuchen des Verf. muss der gefundene Stickstoff mit 7,68 multiplicirt werden, um die entsprechende Menge Eiweiss zu ermitteln. Im Mittel beträgt der volumetrisch gefundene Stickstoff 81,48 Proc. des nach Kjeldahl gefundenen. Unter Anwendung des mitgetheilten Factors stimmen die nach obigem Verfahren ausgeführten Eiweissbestimmungen gut mit den nach Kjeldahl ausgeführten Bestimmungen überein. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 589.) *st*

Ueber eine

Modification der Huppert'schen Gallenfarbstoffreaction.

Von M. Nakayama.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Gallenfarbstoffe hat Verf. der Huppert'schen Probe eine Form gegeben, die ihre Schärfe und Sicherheit vergrößert. Das Hauptsächliche dieser Modification besteht in Folgendem. Erfordernisse: 1. Eine Mischung von 99 Th. Alkohol von 95 Vol.-Proc. und 1 Th. rauchender Salzsäure, in welcher auf 1 l 4 g Eisenchlorid aufgelöst sind. 2. Eine 10-proc. Baryumchlorid-Lösung. Ausführung: 5 ccm sauren ikterischen Harns werden im Rohre einer Handcentrifuge mit dem gleichen Volumen der Chlorbaryumlösung gemischt und kurze Zeit centrifugirt. Man decantirt nun die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit 2 ccm des oben erwähnten Reagens, rührt mit einem kleinen Glasstäbchen durch und erhitzt zum Sieden. Die über dem Baryumsulfat stehende Flüssigkeit nimmt dabei eine sehr schöne grüne oder blau-grüne Färbung an. Setzt man Salpetersäure (gelb gefärbte) zur blau-grünen Lösung hinzu, so geht die blaue Farbe in Violett und Roth über. — Um die Empfindlichkeitsgrenze dieser Probe zu zeigen, lässt Verf. die Resultate von zwei vergleichenden Versuchsreihen folgen, bei welcher die Huppert'sche Probe im Wesentlichen nach der Vorschrift von Salkowski ausgeführt wurde. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 398.) *o*

Die Verwendung von Kaliumferrichlorid für die Stahllösung bei der Ausführung der Bestimmung des Kohlenstoffs. Von Geo. Wm. Sargent. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1076.)

Die Kupferbestimmung nach der Jodidmethode. Von Alb. H. Low. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1082.)

Die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Pflanzenstoffen. Von C. P. Beistle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1093.)

Die Analyse von Vanille-Extract. Von A. L. Winton und M. Silverman. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1128.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Bestimmung des Rohrzuckers in gezuckerten Früchten.

Von H. Schmidt.

Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 setzt Prämien aus für solche Fabrikate, die mit aus einheimischen Rüben hergestelltem Rohrzucker verfertigt sind. Es ist daher von grosser praktischer Wichtigkeit, in gezuckerten Früchten den Rohrzucker neben Invertzucker und Stärkezucker zu bestimmen. Die üblichen optischen Untersuchungsmethoden sind hierzu nicht anwendbar, weil der concentrirte Zuckersaft zu langsam filtrirt. Zu besseren Resultaten gelangt man, wenn man den Rohrzucker zunächst invertirt und den gesammten reducirenden Zucker mit Kupferoxyd bestimmt. Die Differenz gegen die vor der Inversion schon vorhandene reducirende Zuckermenge ergibt den Gehalt an Rohrzucker. Die Methode ist zwar theoretisch nicht einwandfrei, ist aber praktisch hinreichend genau. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass die in den natürlichen Früchten vorhandene Rohrzuckermenge immer kleiner ist, als die beim Einmachen der Früchte durch Inversion verschwindende, so dass dem Fiscus durch Prämienzahlung für die in den eingemachten Früchten gefundene Rohrzuckermenge sicherlich kein Schaden entsteht. (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte 1902. 19, 284.) *o*

Die Zusammensetzung der Münchener Biere.

Von E. Prior.

Zur Untersuchung kamen 17 dunkle und 15 helle Bierproben der grösseren Münchener Brauereien im September dieses Jahres. Es ergaben sich folgende Durchschnittszahlen:

	In 100 g Bier sind enthalten					Berechneter		Farbe in 100-Jodlösung	
	Extract	Alkohol	Reducirende Zucker als Maltose berechnet	Dextrin	Säure als Milchsäure berechnet	Extractgehalt der Stammwürze	Vergährungsgrad		
	g	g	g	g	g				
<b>Dunkle Biere.</b>									
Höchste Zahlen	7,94	4,11	3,14	3,50	0,23	14,16	57,34	38	
Kleinste Zahlen	5,82	3,17	1,14	2,21	0,15	12,47	43,73	20	
Mittelwerthe	6,52	3,64	1,81	3,22	0,18	13,52	51,79	30	
<b>Helle Biere.</b>									
Höchste Zahlen	5,99	4,18	2,16	3,23	0,19	13,17	64,27	12,5	
Kleinste Zahlen	4,37	3,20	1,01	1,88	0,14	11,74	52,58	6,5	
Mittelwerthe	5,27	3,66	1,61	2,26	0,17	12,95	57,32	9,1	

Sämmtliche Biere waren frei von Erythroextrin und somit aus vollständig verzuckerten Würzen bereitet. (Bayer. Brauerjourn. 1902. 12, 352.) *o*

Ueber die Bewerthung

des Weizens und Weizenmehles durch Backversuche.

Von K. Komers und E. v. Haunalter.

Die Verf. haben eine Reihe von Versuchen ausgeführt, durch welche die Lösung der Frage angebahnt werden sollte, ob es möglich ist, das Brotgetreide, und zwar speciell den Weizen, auf dem Wege des Laboratoriumsversuches genau zu qualificiren. Aus ihren Untersuchungen geht Folgendes hervor: 1. Die Hoffnung, den Weizen auf dem Wege des Laboratoriumsversuches sicher zu bewerthen, ist im Widerspruch mit Prof. M. Fischer nach den Erfahrungen der Verf. keine aussichtslose. Ausserdem ist der Laboratoriumsversuch der einzig mögliche, den praktischen Bedürfnissen entsprechende Weg. 2. Die von der wirklichen Brauchbarkeit der Mehle abweichenden Ergebnisse der Mehrzahl der bisherigen Backmethoden ist in dem unrichtigen Principe derselben begründet. Bei Backversuchen muss stets von gleicher Teigconsistenz ausgegangen werden, und die Backfähigkeit ist auf ein bestimmtes Quantum Mehl zu beziehen. 3. Die derzeit gebräuchlichen Gährmittel, wie Presshefe und Backpulver, sind mit Rücksicht auf die mit ihrer Verwendung verbundenen Fehler, unter Verwerthung der Buchner'schen Entdeckung, betreffend die alkoholische Gährung, mit Vortheil durch die sterile Dauerhefe (Zymin) zu ersetzen. 4. An Stelle der bisherigen Verfahren zur Bestimmung der Volumina der Gebäcke kann behufs Vermeidung der damit verbundenen Fehler die von den Verf. verwendete, genauere, jede Subjectivität ausschliessende Methode angewendet werden. (Ztschr. landw. Versuchsw. i. Oesterr. 1902. 5, 1225.) *o*

Zum Nachweis von Tropäolinen in Eierteigwaren.

Von W. Schmitz-Dumont.

Im Anschluss an die von Brebeck diesbezüglich gemachten Angaben<sup>o</sup> weist Verf. darauf hin, dass zum Nachweise von Tropäolinen und verwandten Farbstoffen (allen Farbstoffen der Amidoazo-, Diamidoazo-, Oxyazo-, Naphtholazo-Verbindungen) in Teigwaren ein Befeuchten derselben mit verdünnter Salzsäure ausreichend war. Je nach Intensität der künstlichen Färbung änderte sich die Farbe sofort oder nach einiger Zeit, dem Charakter der gelben Farbe entsprechend, in Blassroth, Ziegelroth, Scharlach, Kirschroth oder Violett. Teigwaren, die ungefärbt oder mit andersartiger künstlicher Färbung hergestellt waren, ergaben nie diesen Farbenwechsel. An Weizengries und Hafermehl wurde wiederholt Violettfärbung beobachtet; dieselbe zeigte sich indessen erst nach etwa 12 Std., so dass eine Verwechslung mit obigem, längstens binnen 15 Min. deutlich sichtbarem Farbumschlage nicht zu befürchten ist. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 424.) *o*

Zum Nachweise von Tropäolin in Eierteigwaren.

Von G. Popp.

Wie Verf. durch Versuche mit verschiedenen Weizenmehlsorten nachgewiesen hat, dürfte die von Brebeck (l.c.) beobachtete Rothfärbung eines Weizenmehlsatzes mit Schwefelsäure in die Gruppe der Furfuralreactionen gehören. Diese Reactionen unterscheiden sich aber sehr wesentlich von den Corcil'schen Farbstoffreactionen. Eine Beanstandung von Nudeln als mit Tropäolin gefärbt, lediglich auf eine allmählich eintretende Rothfärbung des Rückstandes des alkoholischen Auszuges hin, ist demnach unstatthaft und keine Prüfung im Sinne des in den Vereinbarungen mit Recht empfohlenen Corcil'schen Verfahrens, das bei richtiger Anwendung und bei Nichtunterlassung der Ausfärbungsprobe zur Erkennung von Tropäolinfarbstoffen sehr wohl geeignet ist. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 424.) *o*

<sup>o</sup>) Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 327.

## 6. Agricultur-Chemie.

### Die Verbesserung der Keimfähigkeit von Gerste durch Darren.

Von F. Schönfeld.

Bekanntlich kann durch Trocknen die Keimfähigkeit frischer feuchter Gerste verbessert werden. Nach diesem Trocknen oder Darren bedarf jedoch die Gerste wieder einer gewissen Lagerzeit zur Nachreife, um die volle Keimkraft und die specielle Keimfähigkeit des Kornes zu erlangen. Verf. hat einige Darroversuche angestellt, bei welchen 100 Ctr. Gerste in 5 Posten 24 Std. auf der oberen und 24 Std. auf der unteren Horde Temperaturen zwischen 37 und 56° C. ausgesetzt wurden. Von den einzelnen Darroversuchen wurde sowohl unmittelbar nach dem Abdarren, als auch nach 4- und 10-tägigem Lagern in Säcken Keimversuche ausgeführt. Nach den gemachten Beobachtungen ist die Trocknung, unter Zuführung von viel Luft bei 56° C. im Getreide gemessen, nach vorheriger allmählicher Steigerung der Temperatur nicht nur nicht schädlich, sondern sehr günstig für die Erhöhung der Keimfähigkeit. Nothwendig ist es aber, das gedarrte Getreide einige Tage zur vollständigen Auskühlung, womöglich 8—10 Tage, lagern zu lassen, ehe es zum Einquellen kommt. (Wochenschr. Brauerei 1902. 19, 745.)  $\rho$

### Keimversuche im Kleinen

#### führen häufig zu falscher Beurtheilung der Keimfähigkeit.

Von F. Schönfeld.

Verf. beobachtete wiederholt, dass die diesjährigen einheimischen Gersten bei Versuchen im Keimkasten auf feuchtem Fliesspapier in Bezug auf Keimfähigkeit und Keimungsenergie viel schlechtere Resultate zeigten als die zur gleichen Zeit angestellten Mälzungsversuche im Grossen. Es wurden deshalb andere Versuchsbedingungen für die Feststellung der Keimfähigkeit gesucht, welche den Verhältnissen beim Weichen in der Praxis näher kommen. Verf. bringt 1000 Körner in einen kleinen Glasrichter, in welchem unten ein wenig Glaswolle zur Verhinderung des Eintrittes der Gerstenkörner in den Trichterhals eingelegt wird. An den Trichterhals ist ein kurzes Schlauchstück, welches mit Quetschhahn verschlossen ist, angebracht. Die Gerste wird hier 5—6 Std. unter Wasser gehalten, wobei in der Zwischenzeit das Weichwasser einmal zu erneuern ist, bleibt dann 18 Std. ohne Wasser stehen und wird dann nochmals 5 bis 6 Std. unter Wasser gesetzt. In diesen mit einer flachen Glasschale bedeckten Trichtern, welche im Zimmer stehen, wird die Keimung durchgeführt. Es wurden in einzelnen Fällen bei den Versuchen mit den Keimtrichtern eine Keimfähigkeit von 95 Proc., bei Benutzung des Keimapparates unter beständiger Feuchthaltung des Keimbettes aber nur 50—60 Proc. beobachtet, während die Keimfähigkeit auf der Tenne 96 Proc. betrug. Die Keimversuche in den Keimkästen gaben aber auch unter sich verschiedene Resultate, je nachdem man die Keimbetten mehr oder minder feucht hält, immer aber, wie auch der Reinke'sche Apparat, schlechtere Ergebnisse als ein Keimversuch im Keimtrichter. (Wochenschr. Brauerei 1902. 19, 768.)  $\rho$

### Ricinusmehl.

Von A. Schneider.

Ricinusmehl, gepulverter Presskuchen von der Ricinusölpressung, wird zur Beseitigung von Pflanzenschädlingen aller Art als bestes Düngemittel für Wiesen und Felder angeboten. Die Wirkung beruht darin, dass das Ricin (ein Eiweisskörper, der beim Pressen nicht in das Öl übergeht) von ungeheurer Giftigkeit für kleine Lebewesen ist. Da aber das Ricin auch für Warmblüter ein sehr starkes Gift ist, so erscheint das Einbringen des Ricinusmehles in den Verkehr sehr bedenklich. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 617.)  $s$

### Vorläufige Mittheilungen der Bernburger Versuchsstation.

Von Wilfarth.

1. Auch normal, ja überreich genährte Rübe kann durch Nematoden starke Schädigung erleiden; viel intensiver tritt diese aber auf, wenn es an Kali fehlt. 2. Zur normalen Ausreifung und zur maximalen Ausnutzung der Nährstoffe, besonders des Stickstoffes, ist eine noch reichlichere Wassermenge nöthig, als man bisher annahm. 3. Die Stickstoffausnutzung ist (bei der gewählten Culturmethode) weniger günstig, wenn Stickstoff in grösserer Menge gleich bei der Bestellung zugegeben wird. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 935.)  $\lambda$

### Der Wurzelbrand der Rübe.

Von Linhart.

Verf. findet die von ihm empfohlene regelmässige Prüfung der Rübensamen auf Krankheitskeime für unter allen Umständen nützlich und vortheilhaft und weist entgegenstehende Ansichten als unbegründlich zurück. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 11, 216.)  $\lambda$

### Fortschritte im Rübenbau.

Von H. B.

Betreffs der Kalidüngung ist Vorsicht und stete Berücksichtigung des Schneidewind'schen Principes zu empfehlen: „Anwendung nur, wo Kali wirklich fehlt, in mässiger Menge und nur auf die besten Rübensorten“. Die Wichtigkeit des Tages- bzw. Sonnenlichtes ergibt

sich neuerdings aus Arbeiten von Rimpau. Der nämliche Forscher hat auch weitere Beobachtungen über Aufschussrüben angestellt; ihr Entstehen erfordert, neben Gelegenheitsursachen (Störungen des Wachstums!), stets auch erbliche Veranlagung, und gegen diese kämpft man am besten an, indem man den Samen jeder einzelnen „Eliterübe“ gesondert aussät und ohne jede sonstige Rücksicht alle Familien verwirft, die unter sonst gleichen Umständen und bei richtiger sonstiger Behandlung erheblich viel Aufschuss liefern. Vielleicht eignet sich zu dieser Selection am besten die Briem'sche mehrjährige Rübe. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 339.)  $\lambda$

### Ueber Zuckerfütterung.

Von Pfeiffer.

Auf Grund vielfacher Erfahrungen schliesst Verf., dass die Verfütterung von Nachproducten (als Ersatz eines Theiles der Handelsfuttermittel) in zahlreichen Fällen sehr erhebliche Vortheile bietet. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 347.)  $\lambda$

Die Bindung von Phosphorsäure im Boden. Von J. T. Crawley. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1114.)

Die Bestimmung der Bodenacidität und das Kalkbedürfniss der Böden. Von F. P. Veitch. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1120.)

Die Abrahmung der Milch beim Verkaufe. Von William Frear und M. H. Pingree. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1136.)

Ueber Torfmelasse. Von Pellet und Quillard. (Bull. Ass. Chim. 1902. 20, 452.)

Rübenbau in Canada. Von Hollrung. (Bl. Rübenbau 1902. 9, 337.)

Die Alkalien in der Zuckerrübe. Von Pellet. (Sucr. Belge 1902. 31, 161.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Arsenhaltiges Kaliumcarbonat.

Von E. F. Carlson.

Verf. hat in letzterer Zeit im Handel ein 90-proc. Kaliumcarbonat (gereinigte Potasche) beobachtet, welches zwar sehr schön weiss, aber stark arsenhaltig war. Dasselbe war deutschen Ursprungs und ist wahrscheinlich sog. Schafschweisspotasche. Die Arsenikwäscherei erklärt dann die Sache. — Da das D. A.-B. IV nicht auf Arsengehalt prüfen lässt, so ist die Feststellung des Verf. sehr zu beachten, zumal auch wegen der Verwendung der Potasche in der Bäckerei. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 617.)  $s$

### Beiträge zur Chemie der Chloroform-Sauerstoffnarkose.

Von Ernst Falk.

Der schädliche Einfluss von Licht und Luft auf das Chloroform, welches zur Narkose verwendet werden soll, ist bekannt. Danach schien es von vornherein wahrscheinlich, dass der Roth-Draeger'sche Apparat, bei welchem das Chloroform durch Durchleiten eines Sauerstoffstromes zur Verdunstung gebracht wird, dasselbe in einen ungeeigneten Zustand bringen muss. Verf. hat in der That nachgewiesen, dass dies der Fall ist. Schon innerhalb 20 Min., also einer Zeit, die selbst für eine einzelne Narkose vielfach überschritten wird, zeigten die verschiedenen, den Forderungen des Arzneibuches ursprünglich entsprechenden Chloroformsorten wesentliche Veränderungen, um so stärker, je höher die Temperatur war. In mehreren Fällen konnte freie Salzsäure, in anderen eine reducirende Säure nachgewiesen werden. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 862.)  $sp$

### Einfaches Verfahren zur Prüfung von Sublimatverbandstoffen.

Von G. Frerichs.

5 g der Gaze oder Watte drückt man auf einem Trichter mässig fest zusammen und übergiesst mit Schwefelammonium. Ist der Verbandstoff vollständig mit Schwefelammonium durchtränkt, so wäscht man ihn reichlich mit Wasser, zwischendurch mal angesäuert mit etwas Salzsäure, dann wieder mit Wasser aus. Der Verbandstoff, auf dem alles Quecksilber als HgS fest haftet, wird zwischen den Fingern gut ausgedrückt, in ein weithalsiges Glas mit Glasstöpsel gegeben und mit 15—25 cem  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung übergossen. Es geht folgende Umsetzung vor sich:  $HgS + J_2 = HgJ_2 + S$ . Nach einiger Zeit verdünnt man auf 200 cem und titirt mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung nach Zusatz von Stärkelösung den Jodüberschuss zurück. Durch Multiplication der Anzahl der verbrauchten cem Jodlösung mit 0,01355 g erhält man die Menge des Sublimates, welche in 5 g Verbandstoff enthalten war. — Zur qualitativen Prüfung von Sublimatverbandstoffen auf gleichmässige Imprägnirung legt man eine Probe flach ausgebreitet auf einen Teller und übergiesst mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Färbung des Stoffes muss dann eine möglichst gleichmässige sein. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 834.)  $s$

### Zur Frage der Untersuchung und Werthbestimmung ätherischer Oele.

Von J. Walther.

Die Untersuchungen führten zu nachstehenden Schlussfolgerungen. Anisöl. Zur Werthbestimmung des Anisöles sind das spec. Gewicht, der Erstarrungspunkt und die Löslichkeit in Alkohol genügend. Die

grossen Schwankungen im Gehalte an Anethol machen es wünschenswerth, dieses statt des Oeles zu verwenden. Die Anwesenheit von Paraffin oder Spermacet im Anisöl oder Anethol wird durch die Löslichkeit in Alkohol und den erhöhten Schmelzpunkt auf das Deutlichste erkannt. Stearinsäure wird im erstarrten Oele durch seine krystallinische Form erkannt oder auch noch deutlicher durch Schütteln des Oeles mit Petroläther und einer Lösung von essigsäurem Kupfer. Bergamottöl. Bei der Untersuchung desselben genügen die physikalischen Eigenschaften nicht. Die Güte des Oeles bedingen die Ester des Linalools und des Geraniols, dieselben werden durch Verseifung nach Köttstorfer bestimmt und dürfen bei guter Qualität des Oeles nicht weniger als 32 Proc. betragen. Das spec. Gewicht des Oeles soll 0,880—0,886 sein, der Polarisationswinkel  $+8^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$ . Die Löslichkeit in 90-proc. Alkohol in gleichen Volumina soll vollständig klar oder nur schwach trübe sein, ohne sich bei weiterem Zusatz von Alkohol zu verändern. Der Verdampfungsrückstand soll 6 Proc. betragen. Lavendelöl. Bei der Aehnlichkeit mit dem Bergamottöle werden die Ester in gleicher Weise bestimmt, sie sollen nicht weniger als 30 Proc. betragen. Oele, die von Terpenen befreit sind, haben einen geringeren Gehalt an Estern in Folge der Spaltung der Geraniolester in ihre Componenten bei der fractionirten Destillation. Das französische Lavendelöl hat ein spec. Gewicht von 0,883—0,895, ist löslich in 3 Volumina 70-proc. Alkohol, Polarisationswinkel  $-3^{\circ}$  bis  $-9^{\circ}$ . Bei ätherischen Oelen, die Phenole enthalten, giebt die Methode von Kremers und Schreiner genügend befriedigende Resultate. Eugenol, als Hauptbestandtheil des Nelkenöles, wird nach Thoms durch Ueberführung in den schwer löslichen Ester der Benzoësäure bestimmt. Die Bestimmung von Carvon im Kümmel- und Krauseminzöle nach Kremers und Schreiner durch Ueberführung in Oxime erwies sich als nicht annehmbar, da sich eine Doppelverbindung von Carvonoxim und Hydroxylamin bilden kann. Dagegen giebt salzsaures Hydroxylamin mit Carvon in indifferenten Lösungsmitteln, mit doppeltkohlenstoffsaurem Natrium behandelt und im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, keine Verluste an Oxim. Mit Aetznatron wird das überschüssige Hydroxylamin titirt; dies giebt eine sehr bequeme und genaue Bestimmungsmethode des Carvons. Die hierbei erhaltenen Oxime des linksdrehenden Carvons aus dem Krauseminzöle und des rechtsdrehenden Carvons aus dem Kümmelöle sind ganz gleiche Verbindungen, haben einen Schmelzpunkt von  $71^{\circ}$  und drehen polarisirtes Licht nicht. Der Carvongehalt beider Oele ist sehr wechselnd, soll aber bei guten Oelen 50 Proc. betragen. — Citronenöl. Zur Werthbestimmung ist am wichtigsten das optische Verhalten in Verbindung mit der fractionirten Destillation. Die quantitative Bestimmung der Güte des Oeles bedingenden Aldehyde, Citral und Citronellal, welche auf verschiedenere Methoden beruht, ist nicht anwendbar. Die Ueberführung in Oxime, titrimetrische Bestimmung des überschüssigen Hydroxylamins, giebt gute Resultate. Bei der Bestimmung der Aldehyde muss in der Methode eine kleine Abänderung eintreten, da ein grosser Ueberschuss an Salzsäure leicht die Oxime verseift unter Bildung organischer Säuren. Einige Vorzüge in dieser Beziehung hat die jodometrische Bestimmung des Hydroxylamins. Der Normalgehalt an Aldehyden im Citronenöl soll 5 Proc. sein. — Sandelöl. In diesem Oele muss das Santalol quantitativ bestimmt werden. Die Methode von Parry mit der Schimmelschen Modification erfordert eine Berichtigung, da bei der Verseifung der Acetylierungsproducte leicht Spuren von Essigsäure verbleiben können. Neben dieser Bestimmung sind die physikalischen Eigenschaften zu berücksichtigen. (Farmaz. Journ. 1902. 41, 751.) *a*

### Untersuchungen über den chinesischen Rhabarber.

Von A. Tschirch und K. Heuberger.

Aus der umfangreichen Arbeit, auf die bezüglich der Details verwiesen werden muss, sei erwähnt, dass sich im Rhabarberrhizom als offenbar primäre Bildungen der Pflanze zwei Körperklassen finden: Tannoglykoside (Rheotannoglykoside) und Anthraglykoside (Rheoanthraglykoside). Sie lassen sich nicht scharf von einander trennen, treten in allen Auszügen neben einander auf und sind beide sehr leicht zersetzlich. So wurden besonders im Aetherauszuge die Spaltungsproducte der Anthraglykoside: Chrysophansäure, Emodin und Rhein, gefunden. Die beiden Körperklassen scheinen neben einander vorkommen, nicht aber sich zu sog. Doppelglykosiden zu vereinigen. — Ferner enthält die Droge eine beträchtliche Menge freier Oxymethylanthrachinone. (Arch. Pharm. 1902. 240, 596.) *s*

### Ueber das Harz von Pinus palustris.

Von A. Tschirch und Fr. Koritschoner.

Pinus palustris ist diejenige Kiefernart, welche in Amerika hauptsächlich zur Gewinnung von Terpeninproducten, besonders von amerikanischem Kolophonium, dient. Sie ist in den südlichen Theilen der Union sehr verbreitet. — Die eingehende Untersuchung des Harzes ergab folgende Resultate: Das Harz besteht aus rund 5 Proc. Palabieninsäure  $C_{13}H_{20}O_2$ , 6—7 Proc. Palabietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ , 53—57 Proc.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Palabietininsäure  $C_{16}H_{24}O_2$ , welche beide amorph sind, 20—22 Proc. ätherischem Oel, 10 Proc. Resen und 2—3 Proc.

Bitterstoff, Wasser etc. — Die Palabieninsäure ist ein weisses, lockeres, gegen  $110^{\circ}$  schmelzendes Pulver, die Palabietinsäure ist krystallinisch und schmilzt bei  $153$ — $154^{\circ}$ . Das über Chlorcalcium getrocknete und destillierte ätherische Oel bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Terpeninölgeruche und 0,864 spec. Gewichte. Es drehte die Polarisationsebene nach rechts und war in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast in jedem Verhältnisse löslich, in Alkohol dagegen nur, wenn sich das Lösungsmittel im Ueberschusse befand. (Arch. Pharm. 1902. 240, 568.) *s*

### Ueber das russische weisse Pech.

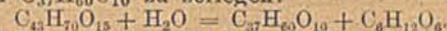
Von A. Tschirch und F. Koritschoner.

Das russische weisse Pech, dessen Stamm-pflanze und Gewinnungsart nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten, besteht aus freien Harzsäuren, einem Resen — dem Beljoresen  $C_{21}H_{30}O$  —, einem ätherischen Oele und Spuren Bitterstoff und Farbstoff. Von den Harzsäuren ist die Beljabietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  krystallinisch, während die Beljabieninsäure  $C_{13}H_{20}O_2$  und die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Beljabietinolsäure von der Formel  $C_{16}H_{24}O_2$  amorph sind. Das ätherische Oel war eine schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,863, die sich jedoch bei längerem Stehen dunkler färbte und verharzte. — Das Beljoresen bildete ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Das Harz stammt aus den Gouvernements Kostroma und Wolodga, wird dort als „belji var“ (weisses Pech) bezeichnet und stammt wahrscheinlich von der sibirischen Edeltanne Abies sibirica oder von der sibirischen Fichte Picea obovata. (Arch. Pharm. 1902. 240, 584.) *s*

### Herba Gratiolae.

Von Fr. Retzlaff.

Aus dem officinellen Kraute von Gratiola officinalis isolirte Verf. ein Glykosid als schneeweisses, bitter schmeckendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Dieses Gratiolin,  $C_{43}H_{70}O_{15}$ , ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol. Es lässt sich sehr leicht hydrolytisch spalten, und bei richtiger Leitung der Hydrolyse gelingt es, das Gratiolin zunächst in Glykose und Gratioligenin  $C_{37}H_{60}O_{10}$  zu zerlegen:



Das Gratioligenin krystallisirt aus Alkohol in langen, leicht zerbrechlichen Nadeln, die bei  $285^{\circ}$  schmelzen, in Aether und Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. — Bei erneuter Einwirkung von verdünnter alkoholischer Salzsäure zerfällt das Gratioligenin weiter in Glykose und das gleichfalls krystallisirte Gratiogenin,  $C_{31}H_{50}O_8$ , vom Schmelzp.  $198^{\circ}$ :  $C_{37}H_{60}O_{10} + H_2O = C_{31}H_{50}O_8 + C_6H_{12}O_6$ . Gratioligenin, das primäre Spaltungsproduct des Gratiolins, ist also auch ein Glykosid und Gratiolin somit ein Diglykosid. — Gratiolon nennt Verf. einen Körper, der in grösseren Mengen im ätherischen Auszuge des Krantes sich findet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Das Gratiolon hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_8$ , jedoch muss es noch weiter untersucht werden. (Arch. Pharm. 1902. 240, 561.) *s*

Die Filterpresse als Dialysator. Von J. Bongartz. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 857.)

Ueber Vorkommen und Anwendung von Giften des indomalayischen Archipels. Von A. Model. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 314.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure in den in der Entwicklung begriffenen Knospen der Gattung Prunus.

Von E. Verschaffelt.

Verf. unterwarf seinen Versuchen die in der Entwicklung begriffenen Knospen von Prunus Laurocerasus L. und von Prunus Padus L. und ist zu folgender Ansicht gekommen: Die Entwicklung der Knospen hat zur Folge, dass in den Zweigen, welche dieselben bilden, die absolute Menge an Cyanverbindungen zunimmt, während der relative Gehalt sich zur Zeit fast nicht verändert. Das Auftreten dieser Substanzen ist zum grossen Theile unabhängig vom Lichte, wenigstens in den ersten Stadien. Jene Cyanverbindungen kommen nicht aus den Gliedern von Zweigen eines Jahres, auf welchen unmittelbar die Knospen aufsitzen. Gleichwohl ist noch festzustellen, ob diese Verbindungen aus weiter entfernten Organen entstammen, oder ob sie aus anderen Substanzen entstehen, welche in den im Wachsthum begriffenen Zweigen selbst zugegen sind. Auch bleibt noch zu untersuchen, in welcher Form die Cyanwasserstoffsäure in den im Wachsen begriffenen Trieben anwesend ist. Wahrscheinlich enthalten auch diese Organe Glykoside vom Typus des Amygdalins. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus d. Arch. néerland. des sciences exactes et nat.) *c*

Die Rolle der oxydirend wirkenden Diastasen bei der Zubereitung des Handelsthees und die Einflüsse, welche von denselben Agentien in den Sumachblättern ausgeübt werden.

Von K. Asō und Emm. Pozzi-Escot.

Ueber den ersten, von Asō ausgeführten Theil der Untersuchung über die Rolle der oxydirend wirkenden Diastasen bei der Zubereitung

des Handelsthees ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>7)</sup>. Der zweite Theil, die Einflüsse oxydirend wirkender Oxydase in den Sumachblättern, rührt von Pozzi-Escot her und zeigt, dass eine oxydirende Oxydase in den Sumachblättern die Veränderungen zu regeln scheint, welche den Gerbstoff in einen Farbstoff umwandeln. Die stark gerbstoffhaltigen Sumachblätter, welche während des Vegetationsverlaufes grün sind, werden bekanntlich im Herbste gelb mit mehr oder weniger starker Rothfärbung. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1902. 5, 419.)

7

### Einfluss des Zuckers auf die Natur der in der Milch und dem Käse vor sich gehenden Gährung.

Von S. M. Babcock und H. L. Russell.

Wird Milch durch Dialyse vom Zucker befreit, so tritt an Stelle der normalen sauren Gährung Fäulnis ein, wobei eine starke Vermehrung der verflüssigenden Bakterien erfolgt. Zusatz von Rohr- oder Traubenzucker führt wieder normale Verhältnisse herbei. Wird entsprechend Quark durch Auswaschen zuckerfrei gemacht, so tritt die Reifung, soweit sie sich in Vermehrung der löslichen Stickstoffverbindungen ausspricht, langsamer, schliesslich aber intensiver, in Bezug auf Structur und Geschmack aber gar nicht ein; vielmehr zeigt sich gewonnener Käse widerlichen, faulen Geschmack. Auch hier wird durch nachträglichen Zusatz von Zucker zum gewaschenen Quark das Ergebniss grösstentheils wieder dem normalen genähert, wenn auch der Käse unter diesen Umständen dem normalen Käse nie ganz gleichwerthig wird. Das Waschen des Quarks führt zu einer starken Entwicklung der verflüssigenden Bakterien, die bei nachträglichem Zuckerzusatz wieder ausbleibt. Die Bakterienart, welche sich in Milch und Käse entwickelt, ist also in hohem Maasse vom Zuckergehalte abhängig. Dass gewaschener Quark auch nach reichlichem Zusatz von Zucker nicht zu völlig normalem Käse ausreift, dürfte nach einer Andeutung der Verf. wohl daran liegen, dass auch ein Auswaschen ursprünglich in der Milch vorhandener Enzyme, deren Bedeutung sie früher hervorgehoben haben, stattfindet. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 757.)

sp

### Ueber das Verhalten des Glykogens in siedender Kalilauge.

Von E. Pflüger.

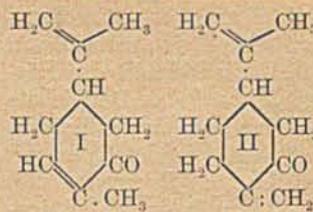
Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass Glykogen mit sehr starker Kalilauge viele Stunden auf 100° C. erhitzt werden kann, ohne dass es zersetzt wird. Nun liegt es nahe, zu schliessen, dass verdünnte Kalilauge erst recht keine Zersetzung des Glykogens vermitteln werde. Dieser Schluss ist nicht ganz sicher, und es war zu bedenken, dass bisher alle Versuche, welche die Zersetzbarkeit des Glykogens bewiesen haben, mit verdünnter, d. h. 1–2-proc. Kalilauge angestellt worden sind. Verf. hat zur Erledigung dieser Frage bereits eine sehr grosse Zahl von Analysen ausgeführt und ist dabei mit höchst sonderbaren Thatsachen bekannt geworden, deren Enthüllung noch so viel Zeit beansprucht, dass er vor der Hand auf die volle Erledigung verzichten muss. Als Verf. Glykogen nach Brücke-Külz dargestellt hatte, stiess er auf ein Präparat, welches beim Kochen mit 2-proc. Kalilauge, das 24 Std. fortgesetzt worden war, nicht oder kaum angegriffen wurde; der Verlust betrug für 24 Std. nur 1,7 Proc. und liegt in den Beobachtungsfehlern. Meistens erlitt das nach Brücke-Külz gereinigte Glykogen eine Zersetzung, es handelte sich um einen Verlust von ungefähr 6 Proc. an Kohlenhydrat, gemessen durch die Reduction der Kupferoxydlösung. Bestimmte man den Verlust, wie bisher gebräuchlich, durch Fällung der Glykogenlösung mit 2 Volumina Alkohol von 96° Tr., so wuchs der Verlust auf ca. 12 Proc. Durch das Kochen mit Kali war also ein Theil des Glykogens nur löslicher in Weingeist geworden, wohl durch Uebergang in Dextrin, ein anderer Theil aber war als Kohlenhydrat zerstört worden. Hierbei trat die auffallende Thatsache auf, dass die Grösse der Zersetzung des Glykogens ganz dieselbe blieb, ob 6 oder 24 Stunden mit 2-proc. Kalilauge erhitzt wurde. Eine weitere höchst auffallende Thatsache bestand darin, dass dieses durch verdünnte Kalilauge von 2 Proc. zersetzbare Glykogen 40 Stunden mit Kalilauge von 36 Proc. gekocht werden konnte, ohne eine Zersetzung zu erfahren. Hiernach scheint es, als würde auch das Glykogendextrin durch siedende, sehr starke Kalilauge nicht zersetzt. In einer Versuchsreihe zeigte sich, dass Glykogen, das mit den Brücke'schen Reagentien in keine Berührung gekommen war, zwar nicht von concentrirter, wohl aber von verdünnter (2-proc.) Kalilauge in geringem Grade bei längerem Kochen angegriffen worden war. Der Verlust betrug 4 Proc. (Arch. Physiol. 1902. 92, 81.)

ω

### Ueber das Schicksal einiger cyclischer Terpene und Camphor im Thierkörper.

Von H. Hildebrandt.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht Folgendes hervor: 1. Carvon mit einer doppelten Bindung im Kern erfährt im Organismus ebenso wie die carbonylhaltigen Camphorarten eine Oxydation zum Zwecke der Paarung mit Glykuronsäure. Ausserdem wird ein CH<sub>3</sub> zu COOH oxydirt. Das Carvon entspricht der Formel I, nicht dem Pseudocarvon (II):



2. Das der Orthoklasse der Terpene angehörige Limonen erfährt im Organismus neben der Hydroxylierung ebenfalls eine Oxydation von CH<sub>3</sub> zu COOH. 3. Auch die carbonylhaltigen Camphorarten mit nur einfacher Bindung im Kern zeigen zum Theil dieses Verhalten. 4. Diejenigen Terpene, welche eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylengruppe hin in der Seitenkette enthalten (Pseudoklasse der Terpene: Sabinen, Camphen Semmler) erfahren lediglich eine Hydroxylierung. 5. *m*-Methylisopropylbenzol geht abweichend vom *p*-Cymol im Organismus eine Glykuronsäurepaarung ein, zum grössten Theile wohl unter gleichzeitiger Oxydation der CH<sub>3</sub>-Gruppe. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 45, 452.)

ω

### Hydrolyse des Hornes.

Von E. Fischer und Th. Dörpingtonhaus.

Bei der Hydrolyse des Hornes sind bisher gefunden worden: Tyrosin und Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, Arginin, Lysin und endlich Cystin. Nach den Erfahrungen bei anderen Proteinstoffen war indessen zu erwarten, dass noch weitere Spaltungsproducte vorhanden seien. Die Verf. hielten deshalb eine Nachprüfung der älteren Untersuchungen mit den neueren Hilfsmitteln für wünschenswerth, und es ist ihnen durch die Estermethode in der That gelungen, noch folgende 6 Monoaminosäuren: Glykokoll, Alanin,  $\alpha$ -Aminovaleriansäure,  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure, Serin und Phenylalanin aus dem Horn zu isoliren. Besondere Beachtung verdient unter diesen das Serin, welches Cramer bekanntlich zuerst aus dem Seidenleim erhielt, und welches seitdem auch unter den Spaltungsproducten des Seidenfibroins gefunden wurde. Da die Hornsubstanz von diesen beiden Producten in ihrer Zusammensetzung erheblich abweicht, so deuten die folgenden Beobachtungen darauf hin, dass Serin ein verbreiteter Bestandtheil der Proteinstoffe ist, und die Verf. haben die Ueberzeugung, dass es nur in Folge seiner schwierigen Erkennung bisher so selten gefunden wurde. Auf die Verbreitung der  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure, ferner des Alanins und Phenylalanins haben die Verf. bereits früher hingewiesen. Mit der Aminovaleriansäure scheint es ähnlich zu stehen, aber ihre Isolirung bietet so grosse Schwierigkeiten, dass sie nach der Auffindung im Casein hier zum ersten Male wieder als hydrolytisches Spaltungsproduct der Proteine in reinem Zustande abgeschieden wurde. Ihre Menge ist hier relativ gross, denn sie beträgt nach Schätzung der Verf. 4–5 Proc. der Hornsubstanz; leider ist aber die Trennung von Leucin so schwer, dass die Darstellung des reinen Präparates eine sehr mühsame Arbeit erfordert und mit grossen Verlusten verbunden ist. Für die Untersuchung diente Horn von Rindern aus den Donauländern, welches in Form seiner Abfallspähne von einer Berliner Knopffabrik bezogen wurde. Es verlor bei 4-stündigem Trocknen im Toluolbade 12,7 Proc. Wasser und, wenn das Trocknen nach vorhergegangenem 24-stündigen Auslaugen mit 5-proc. Salzsäure erfolgte, 17,3 Proc. Für die Hydrolyse wurde 1 kg Hornspähne mit 4 kg Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 übergossen. Nach 4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der allergrösste Theil gelöst, und nun wurde die Mischung 10 Std. am Rückflusskühler gekocht. Das völlige Verschwinden der Biuretreaction zeigte die Beendigung der Hydrolyse an. Zum Schluss haben die Verf. die gesammten Mengen der von ihnen in den Spaltungsproducten des Hornes nachgewiesenen Aminosäuren zusammen in Procenten 1. vom rohen und 2. vom getrockneten Horn zusammengestellt:

1.	2.	
0,3 Proc.	0,34 Proc.	Glykokoll,
1,0 "	1,20 "	Alanin,
5,0 "	5,70 "	$\alpha$ -Aminoisovaleriansäure,
16,0 "	18,30 "	Leucin.
3,0 "	3,60 "	$\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure,
0,6 "	0,68 "	Serin,
2,6 "	3,00 "	Phenylalanin,
2,2 "	2,50 "	Asparaginsäure,
2,6 "	3,00 "	Glutaminsäure,
1,5 "	1,70 "	Pyrrolidincarbonensäure.
34,8 Proc.	40,02 Proc.	

Alle diese Werthe bleiben hinter der wirklichen Menge der Aminosäuren erheblich zurück. Das Tyrosin und Cystin sind gar nicht berücksichtigt, dasselbe gilt von den Diaminosäuren. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 462.)

### Zum Chemismus der Combinationfärbungen.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweissstoffe.

Von Franz Hundeshagen.

Nach einer Besprechung der fundamentalen Erscheinungen der Combinationfärbung, welche, besonders in der Form der differentiellen Simultanfärbung, durch die Einführung der sogen. neutralen Farbgemische P. Ehrlich's eine wesentliche Bereicherung erfahren hat, und der bisherigen Anwendungen der farbenanalytischen Methode beschreibt Verf. seine Versuche über den Chemismus der Triacidfärbungen. Er beschränkte sich auf die Färbungen mit dem Ehrlich'schen, von Biondi, Heidenhain u. A. für bestimmte Zwecke etwas modificirten Dreifarben-

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 277.

gemisch in der Form, wie es von Dr. G. Grüber & Co.-Leipzig zu beziehen ist. Die vom Verf. angestellten Färbungsversuche erstreckten sich auf eine möglichst alle Gruppen berücksichtigende Auswahl möglichst reiner Eiweisspräparate und Nucleinstoffe. Verf. giebt hierauf eine Präcisirung der farbenanalytischen Methode und unterscheidet hierbei zwischen einer Anathese und einer Phaseolyse. Der Ausfall der Färbungen ist nämlich nach den Versuchen des Verf. nicht nur bedingt durch die Natur der Proteinstoffe als solcher, sondern in ganz hervorragendem Maasse auch durch bisher gänzlich unberücksichtigt gebliebene Factoren, nämlich die Mitwirkung von Basen und Säuren, welche selbst nur in kleinen Mengen im Protein gebunden, auf die Richtung der Färbung bestimmend wirken und die specifischen Unterschiede, die zwischen den einzelnen Gruppen der Proteinstoffen bestehen, völlig verwischen können. Es ist deshalb von grösster Bedeutung für die Diagnose, die Substanzen auch wirklich im Zustande des freien Proteinkörpers zu prüfen und, wo sie, wie es meist der Fall ist, nicht als solche vorhanden sind, sie in diese Form überzuführen. Für die Operation dieser Zurückführung auf den typischen Zustand wendet Verf. die Bezeichnung „Anathese“ an. Alle Proteinstoffen und Nucleinstoffe geben in der Form ihrer Verbindungen mit Basen übereinstimmende basophile Färbungen; umgekehrt geben alle diese Stoffe in der Form ihrer Verbindungen mit stärkeren Säuren übereinstimmende oxyphile Färbungen. Bei den Triacidfärbungen hat man es nun einerseits mit rein oder vorwiegend oxyphilen, andererseits mit rein oder vorwiegend basophilen Färbungen, sowie den verschiedenen Zwischenstufen der amphophilen Färbungen zu thun. Um in den mehr oder weniger rein oxyphilen und basophilen Färbungen eine unmittelbar nicht wahrnehmbare, untergeordnete, entgegengesetzte Phase, wie auch in den Mischfärbungen die beiderlei nebengeordneten Phasen rein zur Erscheinung zu bringen, wendet Verf. ein einfaches Verfahren an, das er „Phaseolyse“ nennt. Weiter giebt Verf. die durch phosphorsäurehaltige Gruppen bedingten Gesetzmässigkeiten an, sowie die durch andere saure Gruppen in den Proteinstoffen bedingten basophilen Eigenschaften. Auch giebt es Nichteiweissstoffe, welche mit der Triacidlösung reagiren, und äussere Umstände, welche die Triacidfärbungen beeinflussen können. Auf Grund seiner Versuche und Beobachtungen kommt Verf. zu einigen Folgerungen für die farbenanalytische Praxis und führt Beispiele an für die Anwendung der rationellen Methode. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 221, 241, 261.)

### Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Beziehungen der schwefelhaltigen Eiweissabkömmlinge. 2. Mittheilung: $\alpha$ -Thiomilchsäure, ein Spaltungsproduct der Keratinsubstanzen.

Von E. Friedmann.

Suter hat einmal  $\alpha$ -Thiomilchsäure in einer von Hornspähnen stammenden Tyrosinmutterlauge aufgefunden, bei Wiederholungen des Versuches aber nicht wieder. Verf. konnte nun zeigen, dass diese Verbindung regelmässig beim Kochen von Horn, Gänsefedern, Menschenhaaren, Wolle mit Salzsäure entsteht, aber durch Quecksilbersalze erst bei stark alkalischer Reaction ausgefällt wird. Bei Haaren und Wolle muss ausserdem das hier wahrscheinlich zunächst entstehende Disulfid durch Behandlung mit Zink und Salzsäure erst reducirt werden. Aus Wolle wurde ausserdem Thioglykolsäure erhalten. In diesem Falle wurden die Säuren nur durch Farbreaktionen identificirt, während in den anderen die  $\alpha$ -Thiomilchsäure in Form ihrer Benzylverbindung isolirt wurde. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 184.)

### Ueber den Einfluss

### des Sauerstoffs auf die Proteolyse in Gegenwart von Chloroform.

Von G. Malfitano.

Während die Autoproteolyse durch Gegenwart von Chloroform unter normalen Verhältnissen begünstigt wird, wird sie dadurch bei Abwesenheit von Sauerstoff behindert. Das Gleiche gilt für die Fibrinverdauung. Die Verdauung von Eiweiss durch Pankreassaft wird durch Chloroform schon bei Luftzutritt verlangsamt, in weit höherem Grade aber bei Fehlen des Sauerstoffs. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1902. 16, 853.)

### Die Globuline des Blutes.

Von Otto Porges und K. Spiro.

Aus Pferdeserum lassen sich mit einer Reihe verschiedener Salze übereinstimmend drei Globulinfractionen gewinnen, welche durch ihre Fällungsgrenzen und zum Theile durch die optische Wirksamkeit verschieden sind, chemisch aber nicht deutlich unterschieden werden können. Im Besonderen zeigen sich keine constanten Unterschiede in Bezug auf Fällung durch Salzziehung oder Ansäuerung. Diese erhält man bei den verschiedenen Globulinen überhaupt nur unter bestimmten, noch unbekanntem Bedingungen, so dass ihr Eintritt zwar als charakteristisches Kennzeichen für Globuline, ihr Ausbleiben aber nicht als Beweis, dass solche fehlen, gelten kann. Da die unteren Fällungsgrenzen der einzelnen Globulinfractionen sehr von der Concentration abhängig sind, erhält man gute Trennung nur in verdünnten Lösungen. Die Fractionen unterscheiden sich im Gehalte an Kohlenstoff (52,68—50,48—47,52 Proc.)

und Stickstoff (16,03—15,5—14,45) nicht unerheblich. Da aber das Verhältniss C:N constant und auch C:S nur wenig verschieden ist, sind jene Unterschiede vielleicht auf verschiedenen Wassergehalt trotz möglichst gleichmässiger Trocknung zurückzuführen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 277.)

### Ein neues Reagens auf Gallenfarbstoffe im Harn.

Von F. Baudouin.

Verf. beschreibt den Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn in folgender Weise: Man bereitet sich eine titrirte Lösung von 0,50 g käuflichem Fuchsin in 100 g destillirtem Wasser. Danach füllt man ein Reagenrohr zu einem Drittel mit dem zu prüfenden Harn, welcher vorher filtrirt worden ist. In ein zweites Rohr giesst man eine gleiche Menge destillirtes Wasser, welches zur Controle dient. Sodann lässt man in jedes Rohr 2 Tropfen der Fuchsinlösung hineinfallen und vergleicht die beiden Färbungen. Wenn der zu prüfende Harn dunkel gefärbt ist, so nimmt man am besten nur 2 oder 3 ccm und verdünnt diese mit Wasser. Da das Bilirubin eine schwache Säure ist, die gewöhnlich als Natrium- oder Calciumbilirubin im Harn vorkommt, und das käufliche Fuchsin ein Rosanilinchlorhydrat ist, so findet bei der Reaction die Bildung von Chlornatrium oder Chlorcalcium und eines orangefarbenen Rosanilinbilirubins statt. (La Semaine médicale 1902. 22, 398.)

### Die Intensität der toxischen Arzneiwirkung und ihre Beziehung zum Gehalte der Lösungen der chemischen Agentien.

Von B.-J. Stokvis.

Durch Versuche mit Bromkaliumlösungen verschiedenen Gehaltes an isolirten Froschherzen bei gleich bleibender Temperatur wird gezeigt, dass für die Wirkung nicht die absolute Menge wirksamer Substanz maassgebend ist, sondern der Gehalt der mit dem Organ in Berührung kommenden Lösung. Die Posologie muss dieses Verhältniss berücksichtigen. (Bull. gén. Thérap. 1902. 144, 725.)

### Die Differenzirung der Staphylococcen mittels der Agglutination.

Von W. Kolle und R. Otto.

Behandelt man Kaninchen mit abgetödteten Culturen von Staphylococcenstämmen mehrere Monate in üblicher Weise, so erhält man hochwerthige agglutinirende Sera. Wird ein solches mit menschenpathogenen Stämmen hergestellt, so bietet die Agglutinationsreaction ein Erkennungsmittel für solche Staphylococcen, die für Menschen pathogen sind, gegenüber den saprophytischen. Nach den Resultaten der einzelnen Versuche scheinen die echten pyogenen Coccen bei Weitem nicht so saprophytisch in der Natur verbreitet zu sein, wie man bisher annahm. (Ztschr. Hygiene 1902. 41, 369.)

Physiologisches über die Kohlenhydrate. Von Th. Bokorny. (Pharm. Centralh. 1902. 43, 583.)

Beiträge zur Kenntniss des Pankreatins. Von M. Bernard. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 926.)

Zur Kenntniss des Pankreatins. Von P. Süß. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 958.)

Physiologische Wirkung der Digitalis- und Strophanthusdrogen. Von H. Ziegenbein. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 335.)

Ueber den Glykogengehalt der Knorpel der Säugethiere. Von E. Pflüger. (Arch. Physiol. 1902. 92, 102.)

Ein Beitrag zum Glykogengehalt des Skelets. Von M. Händel. (Arch. Physiol. 1902. 92, 104.)

Yohimbin (Spiegel), ein neues Alkaloid, Specificum gegen Impotenz. Sammelreferat. Von M. Lewitt. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 870.)

Zur Anwendbarkeit des serodiagnostischen Blutprüfungsverfahrens. Von J. Kister und H. Wolff. (Ztschr. Hyg. 1902. 41, 410.)

Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Colloide. 2. Mittheilung: Verhalten der Eiweisskörper gegen Elektrolyte. Von Wolfgang Pauli. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 225.)

Ueber die Vertheilung der Kohlensäure im Blute. Von Eugen Petry. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 247.)

Ueber den Jodgehalt von Knochentumoren mit Schilddrüsenbau. Von Edgar Gierke. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 286.)

Weitere Beiträge zur Lehre von der Darmfäulniss. (I. Th.) Von A. Albu. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 1090.)

Ueber Streptococcensera. Von Piorkowski. (Berl. klin. Wochenschrift 1902. 39, 1125.)

Untersuchungen über die Absorption des Tetanustoxins. Von A. Marie und V. Morax. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1902. 16, 818.)

Beitrag zum Studium der präcipitirenden Sera. Von A. Falloise. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1902. 16, 833.)

Ueber den Einfluss der Temperatur der umgebenden Luft auf den respiratorischen Stoffwechsel. Von J. C. Krarup. (Dissert. Kopenhagen 1902.)

Die Hydrolyse der Triacetylglucose durch Enzyme. Von S. F. Acree und J. E. Hinkins. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 370.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ueber Pasteurisiren und Sterilisiren der Milch im Allgemeinen und über das Gerber'sche Verfahren und Pasteurisiren mit dem Bergedorf-Regenerativ-Erhitzer im Besonderen.

Von W. Rullmann.

Bei dem Verfahren von Gerber wird unter ständigem Schütteln die Temperatur 1 Std. lang auf 65—70° gehalten. Dass diese Temperatur nicht überschritten und die bei höherer eintretende Veränderung der Milch nicht erfolgt ist, lässt sich durch die Guajak-Wasserstoffsperoxyd-Probe controliren. Die Gleichmässigkeit der Erhitzung wird durch das Schütteln bedingt. Die nach dem Verfahren pasteurisirte Milch hält sich im Eisschranke 3 Tage lang bakteriell unverändert. In der geringen Zahl überlebender Keime wurden pathogene nicht gefunden. Auch der genannte Hochdruck-Regenerativ-Erhitzer gab, nachdem anfängliche Schwankungen überwunden waren, in Bezug auf die Keimzahl befriedigende Resultate; die überlebenden Keime sollen noch eingehend untersucht werden. Sehr gut, auch für Bouillon, scheint ein auf Vorschlag von M. Hahn erprobtes Verfahren zu wirken. Es werden dabei die Flüssigkeiten in glasirten Mettlerkrügen, die oben und unten verengt sind und einen Scharnierverschluss tragen, zum Kochen erhitzt. An dem Resultate scheint wesentlich der Schutz durch die Fettschicht theilhaftig, die sich in der oberen Verengung ansammelt. Von 9 Proben „steriler Schweizermilch“ waren 3 keimhaltig. Aus seifiger Milch konnte Verf. einen Bacillus isoliren, der dem von Weigmann und Zirn beschriebenen *Bac. lactis saponacei* sehr ähnlich, aber nicht völlig gleich, wahrscheinlich eine Abart desselben ist. Bei der Suche nach dem Ursprunge dieses Bacillus wurde aus als Futter verwendetem Leinsamenmehl ein verdächtiger Mikrobe isolirt, der die Milch in Bezug auf Geruch und Geschmack sehr unangenehm beeinflusst, aber mit dem vorgenannten nicht identisch ist. Er wird als *Bac. farinae lini* I beschrieben. Ein zweiter Bacillus des gleichen Ursprunges, der aber auf Milch nicht ungünstig einwirkt, soll später beschrieben werden. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 658.) sp

### Beitrag zur Kenntniss der Erreger der schleimigen und fadenziehenden Milch und Charakterisirung des *Coccus lactis viscosi*.

Von Th. Gruber.

Ein bisher unbekannter, sehr energischer Milchzersetzer ist der mit obigem Namen bezeichnete, als dessen Hauptmerkmale hervorgehoben werden: 1. Die in sehr kurzer Zeit auftretende Schleimbildung der Milch, die dann in sehr lange Fäden ausgezogen werden kann. 2. Die anfänglich alkalische, später saure Reaction der Milch. 3. Die sehr bald auftretende Verflüssigung von 15-proc. Gelatine. 4. Das charakteristische Aussehen der Gelatineplattencolonien, nämlich nach 3 Tagen unterhalb einer runden Verflüssigung kleine, höchstens  $\frac{1}{4}$  mm im Durchmesser fassende weissliche Tiefencolonien, sehr zähe und compact, mit grobkörnigem, blattartig ausgelapptem, manchmal moosartig verzweigtem und durchsichtigem Rande. 5. Das bessere Wachstum bei Luftabschluss. 6. Die Tendenz der Theilung des einzelnen Coccus nach zwei auf einander senkrecht stehenden Richtungen. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 785.) sp

### Ein Beitrag zur Alinitfrage.

Von S. Severin.

Zuerst in einer Kral'schen Cultur von *Bac. Ellenbachensis*  $\alpha$ , dann auch im Bayer'schen Alinit wurde neben jenem eine am besten als *Bac. Ellenbachensis*  $\beta$  zu bezeichnende Abart gefunden, welche morphologisch und culturell nur geringe und nicht constante Abweichungen aufweist, aber im Gegensatz zu  $\alpha$  Nitratre nicht reducirt. Beide Abarten können nicht mit *megatherium*, geschweige denn mit *subtilis* identificirt werden. Wegen der polaren Sporenkeimung möchte Verf. sie am ehesten der Anthraxgruppe zurechnen. Beide Abarten gaben für sich nur geringe oxydirende Zersetzung von Pferdemit, gemessen an der Kohlensäureausscheidung, zusammen noch geringere. Ein auf Veranlassung des Verf. ausgeführter Feldversuch auf nie mit Mist gedüngter Schwarzerde ergab keine Begünstigung des Wachstums von Hafer. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 712, 746.) sp

### *Pseudomonas Fragariae*. Eine Erdbeergeruch erzeugende Bakterie.

Von Th. Gruber.

Die betreffende Art, deren ausführliche Beschreibung die Einreihung in die Gattung *Pseudomonas* rechtfertigt, wurde aus einer Steckrübe isolirt, die bei Zimmertemperatur in sterilem Wasser gehalten, demselben einen jauchen- oder harnartigen Geruch ertheilte. Während dieser in alten Culturen auf den meisten Nährböden gleichfalls sich einstellt, weisen junge stets einen deutlichen Erdbeer- oder Ananasgeruch auf. Bemerkenswerth ist, dass in steriler Milch der Kochgeschmack schwindet und sehr annähernd das Aroma und der Geschmack frischer Milch wieder

hergestellt wird. Der harnartige Geruch kommt in Milch nicht zum Durchbruch. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 705.) sp

Vergl. hierzu die Arbeit von Eichholz<sup>8)</sup>.

### Diphtheriebacillen im Blute und im Behring'schen Heilserum.

Von von Niessen.

Verf. will in 2 Fällen aus dem Blute von Menschen, die an Diphtherie-Erscheinungen litten bzw. gelitten hatten, Diphtheriebacillen in Reincultur gezüchtet haben, ebenso aus Diphtherieheilserum nach mehrwöchentlichem Verweilen der mit Gelatine vermischten Präparate im Brutschranke. Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist Verf. geneigt, einen zellfreien Zustand des Zellplasmas bzw. seiner Componenten anzunehmen, aus dem die Reorganisation zu vollwerthigen Zellen unter gegebenen Bedingungen möglich ist. Daran schliessen sich Erörterungen über den möglichen Zusammenhang verschiedenartiger Infectiouskrankheiten auf Grund noch hypothetischerer Vorstellungen. (Wien. med. Wochenschr. 1902. 52, 2221, 2283.) sp

Siemens'sche Ozonwasserwerke Wiesbaden-Schierstein und Paderborn. Von G. Erlwein<sup>9)</sup>. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 881.)

Zur Biologie der Sandfiltration. Von Ad. Kemna. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 310.)

Uebertragbarkeit der Rindertuberkulose auf den Menschen. Von R. Koch. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 857.)

Ueber die Differenzirung der Ruhrbacillen mittels der Agglutination. Von E. Martini und O. Lentz. (Ztschr. Hygiene 1902. 41, 540.)

Untersuchungen über die Dauer der Anwesenheit des Pestmikroben, der lebend in die Venen des Pferdes injicirt wurde. Von Carougeau. (Ann. de l'Institut Pasteur 1902. 16, 842.)

Die Fortpflanzung der Hefezelle. II. Von Albert Hirschbruch. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 737.)

Ueber den Polymorphismus der Pestbakterie. Von W. W. Fawc. (Russki Wratsch 1902. 1, 1603.)

## 10. Mikrochemie. Mikroskopie.

### Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden.

Von R. J. Meyer.

H. Behrens<sup>10)</sup> hat für die Controle des Fortschreitens der Trennungen und der Reinheit von Präparaten der seltenen Erden die Prüfung durch das mikroskopische Bild gewisser Salze, besonders der Succinate, empfohlen. Verf. hat selbst Versuche unternommen, um sich von der Brauchbarkeit dieser mikroskopisch-krystallographischen Prüfung der bernsteinsäuren Salze zu überzeugen. Als praktisches Resultat dieser Beobachtungen hat sich Folgendes ergeben: 1. Bei der von Behrens empfohlenen mikroskopischen Prüfung der Cererden mittels ihrer Succinate ist das Bild, welches man erhält, in hohem Maasse abhängig von der Concentration der Lösung oder, was dasselbe sagt, von der relativen Geschwindigkeit der Krystallisation. Speciell für die Didymsuccinate liess sich nachweisen, dass ihre Krystallform verschiedene Entwicklungsstadien durchläuft, von denen je nach der Concentration der Lösung und der Natur der gleichzeitig anwesenden anderen Erden die eine oder die andere im mikroskopischen Bilde vorherrscht. 2. Praseodym- und Neodymsuccinat lassen sich in Gemischen beider mikroskopisch nicht mit Sicherheit von einander unterscheiden, da sie sich vollkommen isomorph mit einander mischen. Die Prüfung mittels der von Behrens empfohlenen Glühmethode ergab keine positiven Resultate. 3. Samariumsuccinat krystallisirt isomorph mit den Didymsuccinaten; eine specifisch charakteristische Form konnte nicht beobachtet werden. Die von Behrens als charakteristisch für Samariumsuccinat angesehenen Formen treten bei genügender Verdünnung stets auch bei den Didymsuccinaten auf. 4. Uebereinstimmend mit der Feststellung von Behrens zeigte sich, dass die auftretenden Rhomboide dem Lanthansuccinat angehören; ob die in Lanthanpräparaten gleichzeitig auftretenden büschelförmigen Gebilde thatsächlich Praseodymsuccinat bzw. isomorphe Gemische dieses mit Lanthansuccinat repräsentiren, wie Behrens annimmt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es bleibt die Frage offen, ob nicht das Lanthansuccinat selbst in zwei isodimorphen Formen (Rhomboide und Büschel) zu krystallisiren vermag. 5. Die Form des Cersuccinates ist identisch mit der unter 4 erwähnten Büschelform. Alle untersuchten Cerpräparate, die durch Umkrystallisiren von Cerammoniumnitrat gereinigt worden waren, erwiesen sich, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Behrens, als lanthanhaltig. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 31.) d

### Eine neue Methode zum Nachweise von Curcuma.

Von Albert E. Bell.

Als geeignetes Reagens auf Curcuma in Drogenpulvern hat Verf. das Diphenylamin erkannt, mit welchem noch 1 Th. Curcuma in 200 Th. Rhabarber bzw. in 1000 Th. Senf nachgewiesen werden kann. Am

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 287.

<sup>9)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 949.

<sup>10)</sup> Arch. néerland. 1902. [2] 6, 67.

besten verfährt man zum Nachweise der Curcuma folgendermaassen: Ein Tropfen des Reagens wird auf eine reine mikroskopische Glasplatte mittels eines Glasstabes aufgetragen, eine kleine Menge des zu untersuchenden Drogenpulvers über die ganze Fläche eines Deckglases gleichförmig ausgebreitet und dieses auf die Glasplatte mit dem Reagens vorsichtig aufgelegt. Sodann mikroskopirt man mit einem 1-zölligen Objectiv. Falls Curcuma zugegen ist, sieht man über das ganze Gesichtsfeld verstreut liegende purpurne Flecken. Die Anzahl derselben kann dazu verwendet werden, die vorhandene Curcumamenge durch Vergleich mit Probeglasplatten, die eine bekannte Menge Curcuma enthalten, annäherungsweise abzuschätzen. Das Reagens wird bereitet aus 1 g reinem Diphenylamin, 20 ccm 90-proc. Alkohol und 25 ccm reiner Schwefelsäure. (Pharmaceutical Journ. 1902. 4. Ser. 15, 551.)

Ueber Chemismus und Technik der Weigert'schen Elastinfärbung. Von Bernhard Fischer. (Virchow's Arch. 1902. 170, 285.)

Weitere Beiträge zur Malariaplasmodienfärbung mittels A-Methylenblau-Eosin. Von Karl Reuter. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 842.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die Löslichkeit von Eisenerzen in Fluorwasserstoffsäure. Von Edward Zalinski.

In Lehrbüchern ist allgemein angegeben, dass der Magnetit in Flusssäure unlöslich sei. Verf. wollte diese Reaction zur Trennung des Thuringites, eines wasserhaltigen Aluminiumeisensilicates, von dem ihn stets begleitenden Magneteisenerz benutzen und fand dabei, dass sich der Magnetit völlig in Flusssäure auflöst. Andere Versuche ergaben, dass auch Titaneisen völlig löslich ist. Hämatit und Magnetkies lösten sich dagegen nur sehr schwer, Pyrit gar nicht in Flusssäure auf. (Centralbl. Mineral. 1902. 3, 647.)

### Natronsalpeter in Californien.

Von C. Ochsenius.

Verf. berichtet über neue Vorkommen von Natronsalpeter in Californien. Sie sind den Salpeterlagern in Chile ihrem Auftreten und ihrer Entstehung nach sehr ähnlich und unterscheiden sich von ihnen nur durch ihre grössere Mächtigkeit, haben aber dafür bei Weitem nicht den hohen Grad von Reinheit. Die bekannte Ansicht des Verf. über die Entstehung der Salpeterlager ist die, dass vulkanische Schlammströme animalisches und vegetabilisches Material mit sich führten, dessen Stickstoffgehalt durch nitrificirende Keime in Nitrat umgewandelt, in Wasser gelöst und anderwärts durch Verdunstung wieder abgeschieden wurde. — Nach Ansicht des Verf. werden diese californischen Lager, da die chilenischen den Salpeterbedarf voraussichtlich nur noch auf 25—30 Jahre decken, noch zu grosser Bedeutung gelangen. (Ztschr. prakt. Geologie 1902. 10, 337.)

### Jüngste Entdeckungen von Asbest in Californien.

Von W. Möllmann.

In Californien findet sich nur eine abbauwürdige Asbestlagerstätte am östlichen Abhange der Sierra Nevada im San Joaquin-Thale. Der Asbest tritt in einem mehrere Meilen langen Serpentinürtel auf, er bildet feine Spaltenausfüllungen, die das Gestein regellos durchqueren. Die Qualität der Faser ist von beträchtlichem Werthe, steht aber hinter dem der canadischen Faser zurück. Die Gesteinskosten dürften sich niedriger stellen als in Canada. Die Asbestqualität einiger anderer californischer Vorkommen, z. B. der von Riverside und San Diego County, dürfte kaum von grosser Bedeutung sein. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1902. 61, 601.)

### Ueber die chemischen Beziehungen zwischen den Quellwässern und ihren Ursprungsgesteinen.

Von M. Dittrich.

Verf. analysirte die Wasser verschiedener Quellen des Neckarthales, die Gesteine, denen die Quellen ihre gelösten Bestandtheile entnehmen, und Verwitterungsproducte dieser Gesteine. Er fand folgende Resultate: Den Gesteinen war vorzugsweise Natron und Kalk entzogen worden, die sich in den Quellwässern angereichert hatten. Kali und Magnesia waren dagegen im verwitterten Gesteine verblieben. Verf. versuchte nun im Laboratorium, dem Gesteinsgruse seinen Kali- und Magnesiagehalt zu entziehen, hatte aber einen Erfolg bei der Anwendung weder von reinem Wasser, noch von kohlenensäurehaltigem Wasser, noch von verdünnter Essigsäure. Auch 10-proc. Salzsäure vermochte nur  $\frac{3}{4}$  der Magnesia und  $\frac{1}{7}$  des Kalis in Lösung zu bringen. Hieraus zieht Verf. den Schluss, dass das Kali im verwitterten Gesteine und dementsprechend auch in der Ackererde in sehr fester Form gebunden sein müsse, wahrscheinlich als Kaliglimmer, der ja den meisten chemischen Agentien widersteht. Mikroskopisch konnte Glimmer allerdings nicht nachgewiesen werden. (Mittheil. Bad. geolog. Landesanstalt 1902. 4, 199.)

## 12. Technologie.

### Bericht über den

### VIII. russischen Congress der Cementinteressenten in St. Petersburg.

Von Ernst Krannhals.

Der VIII. russische Cementcongress tagte vom 22.—24. März d. J. in St. Petersburg. Prof. Beloljubski referirte über den diesjährigen Cementcongress in Berlin und sprach über die Cementfabrikation in Deutschland. — A. Ljainin sprach über die Temperatur beim Garbrennen, d. h. die Sinteretemperatur normal zusammengesetzter Cemente, und wies darauf hin, dass die bisher angenommene Temperatur nach A. Fischer bei 1450°, nach Feret bei 1800° liegt und somit eine Differenz von 350° aufweist. Die neuen Bestimmungen der Sinteretemperatur geschahen sowohl im Betriebe, als auch im Laboratorium, sie wurden mit dem Pyrometer von Le Chatelier ausgeführt und ergaben in allen Fällen Temperaturen zwischen 1470 und 1500°. Die fortlaufende Temperaturbestimmung mittels zweckmässig angebrachter Pyrometer könnte nach Ansicht des Vortragenden gut dazu benutzt werden, den Brennprozess zu leiten und unnützen Verbrauch an Brennmaterial zu vermeiden. — Zu Obigem bemerkt Verf., dass die benutzten Thone innerhalb gewisser Grenzen durchaus nicht unwesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung von einander abweichen, im Allgemeinen wird man diejenigen Thone vorziehen, deren Schmelzpunkt niedriger liegt, weil man eine leichtere Sinterung erhält und an Brennmaterial sparen kann. Ist durch Versuche die Garbrandtemperatur festgestellt worden, so müssen Pyrometer gute Dienste leisten. Es ist durch die Erfahrung erwiesen, dass ein gut aufbereiteter Cement nur so lange gebrannt zu werden braucht, bis die Masse eben vollständig gesintert ist. Es ist nicht erforderlich, sie eine Zeit lang auf der hierzu nöthigen Temperatur zu erhalten, es ist sogar besser, möglichst schnell zu brennen. — Ueber das Verhalten des Portlandcementes im Meerwasser wurde discutirt, doch konnte nur festgestellt werden, dass die Meinungen in dieser Frage noch nicht genügend geklärt sind. — Ueber den Einfluss der Mahlfeinheit des Portlandcementes auf seine Eigenschaften sprach von Blaese aus Port-Kunda. Ausgesuchte Stücke von Hartbrand, Mittelbrand und Schwachbrand derselben Rohmaterialmischung wurden gebrannt und in einer kleineren Rohrmühle so lange zermahlen, bis das Mahlgut ein Sieb von 4900 Maschen auf 1 qm vollständig passirte. Während des Mahlens wurden von Zeit zu Zeit der Mühle Partien entnommen und deren Mahlfeinheit bestimmt. Von jedem Brande wurden auf diese Weise 7 verschiedene Mahlproducte erhalten, deren Feinheit in folgender Weise sich unterschied: beim Hartbrand von 72—0 Proc. Rückstand auf dem 4900 Maschen-Siebe, beim Mittelbrand 52—0 Proc., beim Schwachbrand 30—0 Proc. In der Praxis ist die normenmässige Feinheit: 50 Proc. Rückstand auf dem 4900 Maschen-Siebe und 15 Proc. auf dem 900 Maschen-Siebe. Die Resultate der Untersuchung waren folgende: Das Liter-Gewicht nimmt beim Hart- und Mittelbrande mit zunehmender Mahlfeinheit stark ab, von 1622 bzw. 1383 g bis zu 860 g, während es beim Schwachbrande sich fast gleich bleibt. Der bedeutende Unterschied im Liter-Gewichte bei den verschiedensten Bränden in gröber gemahlenem Zustande verschwindet vollständig bei feinsten Mahlungen. Die Bindezeit nimmt mit der zunehmenden Feinheit stark ab, von 12, 8 und 3½ Stunden bis 30, 15 und 4 Minuten. Der Feinheit der Mahlung wird in der Praxis eine Grenze gesetzt durch die zu schnelle Bindezeit eines allzu feinen Cementes. Der zum Anmachen des Mörtels erforderliche Wasserzusatz nimmt beim Schwachbrande mit der Feinheit der Mahlung stark ab, von 48 bis 28 Proc. Der Hartbrand erfordert mehr Wasser, je feiner er gemahlen ist, wengleich das Quantum nicht bedeutend wächst, von 19—25 Proc. Der Mittelbrand steht zwischen beiden, bei diesem nimmt das erforderliche Wasserquantum in geringem Grade ab bei zunehmender Feinheit. Die Temperaturerhöhung nach dem Anmachen des Mörtels ist bei wachsender Feinheit eine sehr starke, sie wächst von 2° bzw. 7° (bei Schwachbrand) bis zu 18° und 19°. Auch die Temperaturerhöhung würde in der Praxis der allzu grossen Mahlfeinheit eine Grenze setzen. Das specifische Gewicht bei sehr feinen Mahlungen ist kleiner als bei der gewöhnlichen Feinheit. Auf die Reissfestigkeit bei Proben aus reinem Cement, ohne Sand, hat die grössere Mahlfeinheit keinen wesentlichen Einfluss. Bei Sandmischungen wächst die Reissfestigkeit mit zunehmender Feinheit, und zwar stärker bei der Mischung 1:3 als bei 1:5, im ersten Falle von 2,5 kg auf 16,2 kg nach 7 Tagen, im zweiten von 2 auf 10 kg in derselben Zeit. — Ueber einige neue Erscheinungen beim Portlandcemente und über Versuche zur Bestimmung der Alkalien im Cement sprach Tomtschinski. Durch Versuche wurde festgestellt, dass beim Kochen des Cementes in Wasser sämtliche Alkalien in Lösung gehen, in welcher sie dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden können. Der Vortragende ist damit beschäftigt, eine verkürzte Methode der Alkalienbestimmung auszuarbeiten. In der wässrigen Lösung nach dem Kochen des Cementes sollen auch organische Verbindungen vorhanden sein, welche zu der aromatischen Reihe gehören, von denen der Vortragende eine isolirt hat. Auf Grund dieser Ergebnisse glaubt Vortragender, dass in allen Portland-

cementen sich noch unbekannt complicirte Carbide befinden, welche bei der Einwirkung von Wasser jene organischen Verbindungen entstehen lassen. Bei Versuchen über die Einwirkung grosser Mengen kalten Wassers auf Portlandcement, behufs Feststellung der Constitution des Cementes, hat Vortragender bemerkt, dass bei einem normalen, gut gebrannten Portlandcemente aus der gewonnenen Lösung stets Krystalle von ganz bestimmten Formen und Eigenschaften ausgeschieden werden, was eine ganz charakteristische Eigenthümlichkeit ausschliesslich des Portlandcementes sein soll und diesen von den übrigen Bindemitteln unterscheidet. — Die von der Regierung jüngst festgesetzten Normen für Romancement wurden einer eingehenden Besprechung unterzogen. — Die Arbeiten der Commission zur Erforschung des Einflusses der Mörtelzusammensetzung auf die Feuchtigkeit der Gebäude gaben insofern ein unerwartetes Resultat, als sie die Anschauung, dass ein gemischter (d. h. mit Portlandcement angemachter) Mörtel die Trocknung des Mauerwerkes beschleunige, nicht bestätigten. Zwei Jahre nach der Fertigstellung des Baues wurden Mörtelproben aus verschiedener Tiefe genommen. Der Wassergehalt der Cement-Kalk-Sandmörtel schwankte zwischen 3,2 und 5,3 Proc., während der gewöhnliche Kalk-Sandmörtel 0,3—2,8 Proc. Wasser enthielt. Versuche in dieser Richtung müssten fortgesetzt werden. — W. P. Markow berichtete über Mörteltrocknung; er hat gefunden, dass im ersten Halbjahre die Trocknung schneller vor sich geht als im zweiten, äusserlich trocknet ein Gebäude verhältnissmässig schneller als im Inneren, solange es unbewohnt ist. — Ferner wurden auf dem Congresse verschiedene Mittheilungen technischen Charakters gemacht. (Prot. St. Petersburg. Polyt. Verein 1902, 174.) a

### Beiträge zur Kenntniss der im Handel befindlichen Zündwaren und über ihre Untersuchung.

Von Carl Fischer.

Die Zündmasse der im Handel befindlichen Zündwaren besteht aus drei Bestandtheilen, nämlich aus der eigentlichen Zündmasse, zweitens aus leicht Sauerstoff abgebenden Körpern (Metalloxyden, Kaliumchlorat), drittens aus dem Bindemittel (Leim, Eiweiss, Gummi). Je nach der Natur der eigentlichen Zündmasse unterscheidet man 3 Arten von Zündwaren, nämlich 1. solche mit weissem Phosphor, 2. solche ohne weissen Phosphor, 3. solche, die überhaupt keinen Phosphor enthalten. Diese drei Gruppen unterscheiden sich vor Allem in hygienischer Beziehung. Es ist daher wichtig, in den im Handel befindlichen Zündwaren die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ möglichst einfach nachweisen zu können. Verf. giebt hierzu eine Anzahl Methoden an und bespricht ausführlich die Entzündlichkeit der Waaren, sowie den Einfluss von Feuchtigkeit auf dieselben. (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte 1902. 19, 300.) o

### Verhütung der Selbstentzündung der Steinkohlen.

Von Claassen.

Diese Verhütung, und nicht die Löschung schon brennender Kohlenhaufen, ist die Aufgabe, deren Lösung anzustreben bleibt, da alle bisherigen, auch die von Gesellschaften, Versicherungsanstalten etc. officiell vorgeschriebenen Maassregeln dieses Ziel nachweislich nicht erreicht haben. Verf. verfuhr bei seinen in richtiger und rationeller Weise gelagerten Kohlenhaufen so, dass er gelochte Gasrohre von 25 mm Durchmesser (unten geschlossen, oben mit Korkstopfen versehen), die ein Thermometer enthielten, bis auf 1 m vom Boden entfernt eintreiben und die Temperatur, die anfangs 25—30° betrug, täglich controliren liess. Sobald diese erheblich zu steigen (oder wieder zu steigen) begann, wurden die Haufen (300 Waggons Nussgrieskohlen, also feinkornreiche Förderkohlen) mittels eines Spritzenschlauches gründlich und gleichmässig so völlig durchnässt, dass das allmählich versickernde Wasser sie gänzlich zusammenschlämte, wodurch zugleich der weitere Luftzutritt abgeschnitten wird. Die im August so behandelte Kohle hielt sich tadellos bis in den December und zeigte ein unvermindertes Heizvermögen, da sie gleichmässig, ohne Staub- oder anfänglich übermässige Gasentwicklung verbrennt, wenig Lagerverlust erlitt und keines Befeuchtens vor dem Beschicken bedurfte. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 948.) λ

### Claassen's Kochverfahren.

Von Schander.

Verf. bespricht die Bedeutung und Rentabilität dieses Verfahrens; er hegt zwar Bedenken betreffs der erteilten Patente, glaubt auch nicht, dass die Gewinnung hochrendirender Nachproducte erst durch dieses Verfahren ermöglicht worden sei, erklärt letzteres aber zweifellos für eine sichere Grundlage zur Regelung des Kochprocesses, die künftig wohl dazu führen werde, die Füllmasse durch eine einzige Kochung in Rohzucker und Melasse zu zerlegen. (D. Zuckerind. 1902. 26, 1894.)

Angesichts der tiefen Zuckerpreise suchen schon jetzt manche Fabriken die Füllmasse unter starkem Sirupzuzug möglichst weit zu entzuckern und den Ablauf zu verkaufen oder zu Futterzwecken zu benutzen. λ

### Reducirende Stoffe im Raffineriebetriebe.

Von Neuronoff.

Verf. führt Beobachtungen aus russischen Raffinerien an, die jene von Wasiliew durchwegs bestätigen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 11, 194.)

Auch diese Angaben beziehen sich wieder auf die Verarbeitung schon von vornherein mehr oder weniger invertirten Krystallzuckers und lassen sich daher keineswegs verallgemeinern. λ

### Zuckerverluste im Raffineriebetriebe.

Von Wasiliew.

Verf. setzt seine früheren Mittheilungen fort und bespricht hauptsächlich die Verluste, die bei der weiteren Verarbeitung der Klären bis zum fertigen Zucker entstehen. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 957.)

Die ausführliche Abhandlung enthält neben allerlei Fragwürdigem auch vieles Interessante, bezieht sich aber, wie die von Neuronoff, auch nur auf speciell russische Verhältnisse und ist deshalb für die Raffinationsarbeit anderer Länder in keiner Weise maassgebend. λ

Das Briquetiren von Erzen. Von Robert Schorr. (Eng. and Min. Journ. 1902. 74, 673.)

Torf-Briquettes und Torf als Brennmaterial. Von Rob. Schorr. (Eng. and Min. Journ. 1902. 74, 714.)

Der jetzige Stand der chemischen Industrie, welche Knochen verarbeitet. Von L. Grognot. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1902. 5, 409.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Ueber Beizenfärbungen

#### und das Beizfärbevermögen der Oxyanthrachinone.

Von G. v. Georgievics.

Die bekannte Regel über das Färbevermögen der Oxyanthrachinone von Liebermann und Kostanecki bedarf der Erweiterung, wie u. A. auch von Noelting auf der Naturforscher-Versammlung 1901 hervorgehoben ist<sup>1)</sup>. Es giebt überhaupt keine nichtfärbenden Oxyanthrachinone; sie verhalten sich Beizen gegenüber nur stufenweise verschieden, und der Begriff des Beizenfarbstoffes sollte deshalb dahin präcisirt werden, dass jede Substanz, die mit irgend einer der gewöhnlichen Beizen eine praktisch brauchbare, volle Färbung auf Schafwolle giebt, als Beizenfarbstoff zu betrachten ist. (Baumwolle wäre wegen ihres indifferenten Verhaltens der Schafwolle gegenüber jedenfalls bei Beurtheilung der Fähigkeit, auf Beizen zu färben, vorzuziehen. D. Ref.) Das Alizarin ist nach wie vor der vollkommenste Beizenfarbstoff unter den Dioxanthrachinonen; ihm folgt das Hystazarin. Bei den übrigen Oxyanthrachinonen zeigt sich keine so einfache Gesetzmässigkeit, wie sie die Regel von Liebermann und Kostanecki annimmt. Sowohl Chinizarin, als auch Xanthopurpurin, d. i. 1,4- bzw. 1,3-Dioxanthrachinon, sind Beizenfarbstoffe und noch stärker das Anthrachryson mit vier Hydroxylgruppen in den beiden 1,3-Stellungen. Es kommt nicht in erster Linie auf die ortho-Stellung der Hydroxylgruppen an, sondern vielmehr darauf, dass sie nicht zu weit von einander stehen; alle Dioxanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen nur in einem Kerne enthalten, sind Beizenfarbstoffe, und 1,8-Dioxanthrachinon (Chryszazin) hat viel stärker ausgeprägte Färbeeigenschaften als 1,5- und 2,6-Dioxanthrachinon. Auch die Sulfogruppe spielt eine bemerkenswerthe Rolle bei den Oxyanthrachinonfarbstoffen. Entgegen der bisherigen Anschauung verstärkt sie nämlich eher die beizenfärbenden Eigenschaften, als dass sie sie ab schwächt. So ist das Alizarin S dem Alizarin als Beizenfarbstoff in mehrfacher Hinsicht überlegen; z. B. tritt bei ersterem die Bildung des Thonerdelackes leichter ein. Weitere Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, machen es wahrscheinlich, dass die Sulfogruppe auch eine Verstärkung der Farbe bewirken kann. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1902. 1, 625.) λ

### Technologische Vorlesungs- und Practicumversuche.

Von A. Binz.

Es werden einige Experimente aus dem Gebiete der Färberei und Druckerei beschrieben, welche ohne die Mittel der Technik, wie Klotz-, Druck- und Wringmaschinen und Dämpfapparate, von Docenten und Studenten leicht auszuführen sind. Sie betreffen: Erzeugung weisser Muster auf einem Grunde von *p*-Nitranilinroth, auf Indigogrund, auf Anilinschwarzgrund, Drucken von Indigo, Drucken von Alizarin und Färben mit basischen Farbstoffen. Die Erzeugung der zu ätzenden oder reservirenden Grundfarben ist ebenfalls beschrieben. (Ztschr. angew. Chem. 1902. 15, 1129.) λ

### Notizen zur Geschichte der Anwendung des Türkischrothöles.

Von Henri Schmid.

Gegenüber der Darstellung von F. Storck in der Neuauflage von Lauber's „Handbuch des Zeugdruckes“ werden die Verdienste Horace Koechlin's um die Einführung des Türkischrothöles in die Praxis der Färberei und Druckerei dargelegt. (Färber-Ztg. 1902. 13, 361.) λ

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 860; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 146.

## Neue Farbstoffe.

**Basische Farbstoffe:** Auracin G (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), grünstichiges Gelb für Papier, Baumwolle und Leder. — Paraphosphin GG (Leopold Cassella & Co.), reines Gelb für Leder und Papier, sowie für Baumwolle.

**Salzfarben (für Baumwolle):** Benzoechtblau GL (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), directes grünstichiges Blau. — Melantherin JH (Gesellschaft für chemische Industrie) färbt direct violettblau und ist auch zum Diazotiren und Entwickeln geeignet.

**Sulfifarben (für Baumwolle):** Eclipsgrün G (J. R. Geigy & Co.), Thiophenolschwarz T (Gesellschaft für chemische Industrie), Thionbraun R (Kalle & Co.) werden im Schwefelnatriumbade gefärbt.

Indanthren C (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) ist eine in Chlorechtheit verbesserte, grünstichigere Indanthren-Marke.

**Saure Farbstoffe (für Wolle):** Kaschmirschwarz B, T und 6B (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) sind schwarze Egalisierungsfarbstoffe für Damenconfectionsstoffe. Alizarincölestol (derselben Firma) ist ein sauer färbender Egalisierungsfarbstoff von blauer Nuance, zur Alizingruppe gehörig. Marineblau BW und HH (Gesellschaft für chemische Industrie) sind sauerfärbende Blau für marineblaue Töne auf wollener Stückwaare und Garnen. Eriorubin G und 2R und Eriocarmin R (J. R. Geigy & Co.) sind rothe Egalisierungsfarbstoffe.

**Nachchromierungsfarbstoffe (für Wolle):** Säurealizarinroth G und B (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) werden durch Nachbehandlung mit Bichromat auf Wolle walkecht befestigt. Chromatschwarz 6B, 4B und T (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) werden zur licht- und walkechten Befestigung mit einem Gemische von Bichromat und Kupfervitriol nachbehandelt. "

Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe. Von H. Goldschmidt und H. Keller. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3534.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

## Aufbereitung und Verhüttung in Santa Fé, Mexico.

Von Henry F. Collins.

Die Erzlager von Santa Fé bestehen aus Bornit und Chalkopyrit mit Granat in einem Wollastonitgange. Das Kupfererz, sowie der Granat sind goldhaltig. Man erhält durch Aufbereitung Concentrate, die bis 40 Proc. Kupfer enthalten und verschifft werden, und Mittelproducte mit 5—15 Proc., im Mittel mit 7 Proc. Kupfer. Das von der Grube kommende Erz hält nur 2,5 Proc. Kupfer. Die Mittelproducte der Aufbereitung werden auf der Hütte verschmolzen, wobei die Granatbeimengung einige Schwierigkeit bietet. Man briquettiert jetzt das Erz und verschmilzt es im Hochofen (Wassermantelofen). Das zu briquettirende Erz wird mit 10 Proc. Kalk und 1—2 Proc. Holzrasche versetzt und daraus in einer Maschine Briquettes geformt, die sehr hart werden. Continuirlicher Schlackenfluss und Vorherd liessen sich nicht verwenden. Bei der ersten Campagne enthielt die Schlacke nur 0,37 Proc. Kupfer. Ausgebracht wurden 96,5 Proc. des Kupfers, 95,6 Proc. des Goldes und 96 Proc. des Silbers. Durchgesetzt wurden 62,36 t pro Tag, der gewonnene Kupferstein hielt 50,5 Proc. Kupfer. Von der Erzcharge waren 34,6 Proc. Granatsand. Ein Theil der Erze wurde nur mit englischem Koks verschmolzen, dessen Verbrauch 15,05 Proc. betrug, ein anderer Theil wurde unter Zusatz von Holz verschmolzen, wobei sich zeigte, dass nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  des Koks vertreten werden konnte. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 645.) "

## Amerikanische Praxis beim Verschmelzen von Blei-Silbererzen.

M. W. Iles giebt über den amerikanischen Bleihüttenprocess folgende Zahlen, die einem 6-jährigen Durchschnitte entsprechen. Werkblei enthielt 7,98 kg Silber und 165 g Gold pro 1 t; der Stein 10,96 Proc. Blei, 14,8 Proc. Kupfer, 6,42 Proc. Zink, 35 Proc. Eisen, 0,73 Proc. Baryum, 1,25 Proc. Mangan, 20,29 Proc. Schwefel, 2310 g Silber und 2,4 g Gold (pro 1 t). Die Schlacke bestand aus 28,57 Proc. FeO, 5,86 Proc. MnO, 14,22 Proc. CaO, 4,19 Proc. BaO, 2,87 Proc. MgO, 6,17 Proc. ZnO, 6,10 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,52 Proc. S, 0,05 Proc. CuO, 0,57 Proc. PbO und 25,2 g Ag pro 1 t. Die Schlackentemperatur betrug 1031° C., das spec. Gewicht 3,36, das des Steines 4,64. Das Durchsatzquantum in 1 Tag belief sich auf 125 t (Höchstleistung 144 t). Erhalten wurden procentuell 12,58 Proc. Blei, 9,03 Proc. Stein, 2,43 Proc. Flugstaub. 1 t verschmolzenes Erz gab 0,95 t Schlacke. Der Zuschlag von Eisen wurde immer mehr herabgesetzt und kieselsäurereichere Schlacken erblasen. Eine ideale Schlacke würde 32 Proc. Kieselsäure, 32 Proc. Eisenoxyde, 22 Proc. alkalische Erden, 10 Proc. Zink und Thonerde und 4 Proc. andere Substanzen enthalten. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 647.) "

Versuche mit neueren Stahldrachtsorten. Von Jul. Divis. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 597, 611, 626, 636.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

## Der Wirkungsgrad elektrischer Oefen.

Von Joseph W. Richards.

Unter Wirkungswerth versteht man in diesem Falle das Verhältniss zwischen der Wärme-Energie, die durch den elektrischen Strom erzeugt und aufgewandt wird, und der zur physikalischen oder physikalisch-chemischen Umsetzung nöthigen Menge. Der eine Factor der aufzubringenden Wärmemenge besteht darin, die Charge auf die Temperatur des Ofens zu erhitzen. Bei einigen Processen kommt nur diese Menge in Betracht. Bei den meisten Processen kommt aber als zweiter Factor noch die Wärmemenge hinzu, die der chemische Process verbraucht, nachdem die Charge auf Reactionstemperatur erhitzt ist. Der zu erzielende Wirkungsgrad eines Ofens hängt weiter noch ab von der Grösse des Ofens, Reactionstemperatur, dem Schutz gegen Ausstrahlung, Weiterverarbeitung der Endproducte, Einrichtung für das Chargiren und Abstechen. Der wichtigste Punkt ist dabei die Grösse des Ofens, da der Strahlungsverlust mit der Grösse abnimmt. Verf. theilt die Oefen in verschiedene Gruppen, je nachdem die Charge nur eine physikalische Aenderung durchmacht, oder ob dabei auch chemische Umsetzungen vor sich gehen. Bei Processen, bei denen es sich nur um Erhitzung ohne Schmelzung handelt (Acheson's Umwandlung von Anthracit in Graphit), berechnet Verf. einen Nutzeffect von 38 Proc.; bei Erhitzung mit Schmelzung (Schmelzen von Bauxit) 74 Proc.; bei Erhitzung, chemischer Umsetzung ohne Schmelzung (Carborandum) 76,5 Proc. und bei Erhitzung mit Schmelzung und chemischer Umsetzung (Umwandlung von Baryumsulfat in Sulfid und Oxyd, Erzeugung von Calciumcarbid) 63 Proc. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 51.) "

## Herstellung von Natriumhypochlorit.

Von Edward Walker.

Verf. bespricht einen Apparat von G. J. Atkins zur Darstellung von Natriumhypochlorit durch Elektrolyse. Derselbe besteht aus einem 3 m langen halbcylindrischen liegenden Holzgefäss, welches mit Kohlenplatten ausgekleidet ist und als Anode dient. In dem Gefässe rotirt ein mit Bleiblech beschlagener Holzcyliner, der die Kathode bildet. Auf die Anodenfläche von 20 Quadratfuss kommen 1000—1500 A. Die Spannung beträgt 3—4 V. Der Elektrolyt ist eine 10-proc. Kochsalzlösung. Verf. schlägt vor, die Erzeugung der Hypochloritlauge zur Chlorentwicklung (durch Zersetzung mit Schwefelsäure) für die Laugerei von Golderzen zu benutzen. Die Mount Morgan Grube, Queensland, soll Versuche in dieser Richtung machen. (Eng. and Min. Journ. 1902. 74, 680.) "

## Ueber Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor.

Von F. W. Skirrow.

In zwei gleich grossen Platinschalen wurde ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Lösung hineingebracht und mit Flusssäure bezw. Schwefelsäure zum gleichen Säuregehalt angesäuert. Diese und ein Präcisionsampèremeter wurden hinter einander in einen Stromkreis geschaltet. Die Schalen wurden als Anode benutzt, während als Kathode eine Spule von Platindraht diente. Nachdem eine bestimmte Elektrizitätsmenge hindurch gegangen war, wurde die oxydirte Menge bestimmt und die procentische Ausbeute (d. h. Proc. Sauerstoff, benutzt zur Oxydation, zu Gesamtsauerstoff nach dem Faraday'schen Gesetz) berechnet. So beschreibt Verf. die Oxydation von Chromsalzen, von Mangansalzen, von Kobaltsalzen. Die Ausbeute an Chromsäure aus Chromsulfat ist in der Flusssäurelösung stets sehr viel grösser als in der Schwefelsäurelösung. Verwendet man Mangansulfat in Flusssäurelösung, so vollzieht sich zunächst die Bildung von MnF<sub>4</sub>, danach die Oxydation des Fluorids zu Permanganat. Wenn man eine Flusssäurelösung von Kobalt elektrolytirt, so scheidet sich ein schwarzer Ueberzug an der Anode aus, welcher sich bei der Analyse als Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwies. In einer gleich sauren Schwefelsäurelösung wurde keine Spur von Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet. Sobald man den Strom unterbricht, geht dieser Ueberzug schnell in Lösung und zwar wieder als Oxydulsalz. Es wurde auch untersucht, ob man nach oben angegebener Methode die Ueberkohlenensäure von Constam und von Hansen bekommen könnte. Es wurde ein Strom von Kohlenensäure in eine Flusssäurelösung, welche in einer Kältemischung sich befand, eingeleitet und gleichzeitig elektrolytirt. Es stellte sich heraus, dass auf diese Weise keine Spur von Ueberkohlenensäure gebildet wird. Qualitative Versuche zeigten, dass Benzol und Naphthalin in Flusssäurelösung merklich oxydirt werden, und zwar schneller als in Schwefelsäurelösung. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 25.) "

## Beitrag zur Elektrolyse

## der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumcarbonates.

Von Fr. Salzer.

Die Oxydation durch Elektrolyse organischer Verbindungen hat bisher nur geringe Bedeutung erlangt, da der Sauerstoffdruck an der Anode häufig so stark ist, dass sofort vollständige Verbrennung eintritt, partielle Oxydationen also unmöglich werden. Der Grund für diese Erscheinung dürfte darin liegen, dass der Sauerstoff im Verlaufe der Elektrolyse immer schwerer bei immer höheren Potentialen entweicht, welche zuletzt fast um 1 V. über das Potential des Sauerstoffs hinausgehen.

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun, die anodischen Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation näher zu untersuchen, namentlich auch festzustellen, ob das an der Anode entweichende Kohlensäuregas denselben Spannungsunterschied zwischen glatter und platinirter Platinelektrode hervorruft, wie er für Sauerstoff, sowie für Wasserstoff beobachtet wurde. Verf. untersuchte den Verlauf der Klemmenspannung während der Elektrolyse stark schwefelsaurer und alkalischer Lösungen der Ameisensäure, Lösungen dieser Säure in Wasser, des Natriumformates, der sauren und wässrigen Lösung der Oxalsäure und der neutralen, sauren und alkalischen Lösung des Kaliumcarbonates. Die Oxydation verlief an glatter und an platinirter Anode in ganz verschiedener Weise in den sauren und wässrigen Lösungen, während bei der Elektrolyse des Natriumformates geringere Unterschiede sich ergaben. Ebenso wenig trat ein solcher bei der Elektrolyse saurer Oxalsäurelösung auf, wenn alle Kohlensäure an der Anode entwich. Gesellte sich dazu aber Sauerstoff, so erhob sich die Spannung an der glatten über die an der platinirten Anode. Doch verminderte sich dieser Unterschied von selbst wieder, wenn der Kohlensäuregehalt des an der Anode entweichenden Gases stieg. Der bei der Elektrolyse von Natriumformat auftretende active Sauerstoff war auf die Bildung von Percarbonat zurückzuführen; solches trat auch bei der Elektrolyse des Kaliumcarbonates an der Anode auf. Seine Bildung verläuft dann am günstigsten in neutraler Lösung, sie wird durch einen Ueberschuss von Hydroxyl-Ionen und die Anwesenheit von Bicarbonat geschädigt und durch die Platinirung der Anode bedeutend herabgedrückt. Für die eigenthümlichen, bei diesen Versuchen an der glatten Anode auftretenden Spannungsverhältnisse lässt sich zur Zeit eine bestimmte Erklärung noch nicht geben. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 893.) *d*

### Neue Anwendungen der Elektrochemie.

Von C. P. Townsend.

Verf. beschreibt zunächst eine von Truesdell in Anwendung gebrachte Quecksilberkathode zur Herstellung von Natriumamalgam, bei welcher das Amalgam fortwährend vom Quecksilber abgestrichen und in heberförmig gekrümmte Röhren gebracht wird, in denen es der Strom einer Hülselektrocitätsquelle den Anoden gegenüber negativ hält. Als Elektrolyten benutzt Verf. frische Salzlösung, die fortwährend erneuert wird. Weiter berichtet Verf. über Versuche von Crookes, deren Gegenstand war, sauren Boden durch Elektrolysiren zwischen Eisen- und Zink-Elektroden fruchtbar zu machen, und endlich ein von Reed angegebenes Verfahren, elektrolytische Metallüberzüge dadurch zu poliren, dass dem fortwährend in Bewegung gehaltenen Elektrolyten Sand beigemischt wird. (Electrical World and Engineer. 1902. 40, 750.) *d*

### Die Zusammensetzung des für elektrische Zwecke bestimmten Porzellans.

Von A. S. Watts.

Ueber diesen Gegenstand hat Verf. eine grosse Reihe Versuche angestellt und als beste Zusammensetzung für ein solches Porzellan gefunden: 0,5—0,8 Th. Kali oder 0,5—0,2 Th. Kalkerde, 0,8—1 Th. Kaolin und 4,2—6,2 Th. Kieselsäure (Electrical World and Engin. 1902. 40, 783.) *d*

### Die Prüfung von Elektroden-Kohlen.

Von Francis A. J. Fitzgerald.

Verf. beschäftigt sich zunächst mit der Bestimmung der Dichte der Kohle, die bei der praktischen Verwendung der Kohle sehr wichtig ist. Es wird unterschieden: wirkliche Dichte und scheinbare Dichte; aus beiden berechnet sich die Porosität. Die Bestimmung der wirklichen Dichte ist deshalb schwierig, weil amorphe Kohlen und Graphite mit Hartnäckigkeit Luft zurückhalten. Verf. beschreibt einen Apparat und eine Methode, nach welcher die Kohle in ein mit Kerosin gefülltes Volumeter gebracht und das Gefäss evacuirt wird. Während die scheinbare Dichte 1,63 beträgt, ist die wirkliche Dichte 2,19, die Porosität 0,26. Weiter behandelt Verf. die Ermittlung von amorpher Kohle und Graphit. Amorphe Kohlen zeigen weit weniger Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und Zerstörung als Graphitelektroden. Es werden näher behandelt die Berthelot'sche Methode zur Erkennung der verschiedenen Kohlenarten und eine Methode von Staudenmaier. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 43.) *u*

### Drahtlose Telegraphie auf grosse Entfernungen.

Einer Londoner Nachricht zu Folge soll es Marconi gelungen sein, mittels drahtloser Telegraphie auf 1200 km Depeschen zu geben. Nach anderen Nachrichten soll in diesem Winter ein versuchsweiser telegraphischer Verkehr nach der Methode Slaby-Arco zwischen Berlin und Venedig auf eine Entfernung von 800 km eröffnet werden. Gelingen die Versuche, so ist ein solcher Verkehr möglich von Berlin nach Calais, Stockholm und Lemberg, um die nach Westen, Norden und Osten in der nämlichen Entfernung liegenden Punkte zu nennen. (Electrical World and Engineer. 1902. 40, 771, 781.) *d*

Bemerkungen zu der elektrolytischen Fällung von Zink und Kupfer. Von Edgar F. Smith. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1073.)

Die Messung von Grössen, die kleiner sind, als die Atome. Von S. N. Taylor. (Electrical World and Engineer. 1902. 40, 775.)

Terminologie der Elektroden primärer und secundärer Elemente. Von A. L. Marsh. (Electrical World and Engineer 1902. 40, 777.)

In der Technik verwendete Isolatoren. (Commission zum Studium der Gummiarten.) (Gaz. de l'Electricien 1902. 23, No. 48, 6.)

Das elektrochemische Laboratorium am Owens College, Manchester. Von Edward Walker. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 644.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Photochemische Charakteristik belichteter und schleierbildender Bromsilberarten.

Von J. M. Eder.

Um das Verhalten von Bromsilbergelatineschichten, welche in Folge fehlerhafter Präparation „chemischen Schleier“ zeigen, mit dem Verhalten solcher Schichten, welche Belichtung erlitten haben, gegen Entwicklersubstanzen zu vergleichen, stellte Verf. Versuche an mit selbst hergestellter ammoniakalischer Bromsilber-Emulsion, welche durch allzu langes Digeriren bei zu hoher Temperatur trotz völligen Lichtausschlusses ziemlich starke Schleier beim Entwickeln gab. Auf den mit solcher Emulsion überzogenen, im Scheiner-Sensitometer belichteten Platten zeigten die nicht belichteten Stellen bei einer Versuchsreihe nach 5 Min. langer Entwicklung mit Eisenoxalat die Schwärzung 0,47. In der belichteten Scala wurde ein Feld derselben Schwärzung (nach Abzug des Schleiers von 0,47) gefunden, und danach liess sich leicht der Grad der Schwärzung messen, welchen bei fortgesetzter Entwicklung das Lichtbild (abzüglich Schleier) und andererseits der bei Ausschluss von Lichtwirkung vorhandene „chemische Schleier“ annehmen. Es ergab sich, dass das Lichtbild mit anderer Reduktionsgeschwindigkeit geschwärzt wird als der analoge chemische Schleier; bei letzterem schreitet im vorliegenden Falle die Schwärzung rascher vor als bei ersterem. Sechs verschiedene derartige Emulsionsproben verhielten sich analog. Sogen. schleierlos arbeitende Emulsion bekommt beim andauernden Entwickeln nur geringe Schleier, welche bei fortgesetztem Entwickeln ziemlich stationär bleiben, während das Lichtbild sich rascher schwärzt. Diese Art Schleier ist in der Praxis unschädlich, da das Lichtbild sich rascher als der Schleier entwickelt und der letztere durch Bromsalzzusatz stark zurückgehalten werden kann. (Phot. Corr. 1902. 39, 643.) *f*

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Ueber die Reinigung von chemischen Messgeräthen und Glasgeräthen überhaupt.

Seitens einiger Interessenten sind geaichete chemische Messgeräte beanstandet worden, weil diese Geräte bei einer Nachprüfung sich als über den zulässigen Betrag unrichtig, und zwar als zu gross herausgestellt haben. Die hierüber angestellten Erhebungen haben zu dem Ergebnisse geführt, dass die Geräte nach erfolgter Aichung durch die Verfertiger oder Händler einer erneuten Reinigung und zwar mittels verdünnter Flusssäure unterzogen worden sind. Ein derartiges Verfahren muss als unsachgemäss bezeichnet werden, weil das genannte Reinigungsmittel Glas auflöst und dadurch eine mitunter wesentliche Vergrösserung des Raumgehaltes herbeiführt. Sind die Geräte beim Lagern derart unrein geworden, dass die Abgabe bedenklich erscheint, so hat die Reinigung ausschliesslich mit mechanischen Mitteln zu erfolgen. Hierzu gehört Ausschütteln mit Seifenwasser und zerkleinertem Fliesspapier bei Kolben und grösseren Messgläsern, Ausbürsten mittels starkhaariger Bürsten und Seife bei Büretten und kleineren Messgläsern und schliesslich Ausspülen mit concentrirtem heissen Seifenwasser bei Vollpipetten und Messpipetten. Jede Zuhilfenahme von stark wirkenden Chemikalien, Säuren, Laugen etc., namentlich aber von mehr oder weniger verdünnter Flusssäure zum Zwecke der Reinigung nach erfolgter Aichung ist dagegen unbedingt zu vermeiden. Gleiches gilt für die Reinigung anderer Geräte aus Glas, wie der gläsernen Aichkolben, der Alkoholometer und Aräometer, der Fehlergläser etc. (Mittheil. d. Kais. Normal-Aichungs-Commission 1902, 179.) *β*

### Neuer Acetylen-Apparat „Planet“.

Das Acetylen findet nicht nur zur Beleuchtung, sondern in neuerer Zeit auch als Heizgas ausgedehnte Verwendung. In letzterer Hinsicht ist es namentlich für chemische Laboratorien aller Art in Folge seines aussergewöhnlich grossen Heizeffectes sehr geeignet, und in erster Linie verdient Beachtung der Apparat „Planet“ der Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen m. b. H. in Heilbronn, welcher sich in Folge seiner technischen Vollkommenheit, absoluten Betriebssicherheit und seiner Einfachheit in industriellen Etablissements gut eingeführt hat. Die Erzeugung des Gases wird in einfachster Weise durch Einführen einer mit Carbide gefüllten Schale im Entwickler vorgenommen; die Schale fasst genau so viel Carbide, wie die Gasometerglocke maximal aufzunehmen vermag. Der genannte, durch Patente geschützte Apparat gestattet die Erzeugung eines luftfreien kalten Gases, bewirkt sorgfältige Reinigung desselben, erfordert kein Oeffnen oder Schliessen, weder vor, noch während, noch nach der Füllung, erzielt ein ruhiges, rauch- und geruchloses Brennen der Flammen etc. Das mittels des Apparates gewonnene Acetylen eignet sich vortheilhaft zur Heizung in Bunsenbrennern und dergl. *c*