

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. December 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 104.)

No. 33. 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.

Platinirte Aluminiumgeräte.

Von A. Gawalowski.

Aluminiumschalen, welche besonders zum Eindampfen von Wasser vielfach statt der theuren Platinschalen benutzt werden, haben den Nachtheil, dass kohlen säure reiche, eisen- und chloridhaltige Wässer auf der Innenwandung der Schale einen fest anhaftenden dunklen Rückstand hinterlassen, und dass sich auch bei an Thonerde armen Wässern Flocken von Thonerde ausscheiden. Ohne jeden Nachtheil lässt sich dagegen eine Aluminiumschale, welche jedoch aus eisenfreiem Aluminium hergestellt sein muss, für Wasseranalysen verwenden, wenn man die Schale platinirt. Zu diesem Zwecke wird die blank geputzte Metallfläche wiederholt mit einer alkalischen Platinchloridlösung abgerieben. Die Platinchloridlösung bereitet man in der Weise, dass eine 5–10-proc. Platinchloridlösung vorsichtig mit Kalilauge versetzt wird, bis die Lösung gegen Phenolphthalein schwach alkalisch reagirt. Zur Reinigung der so hergestellten Aluminiumschalen verwendet Verf. eine 5–10-proc. wässrige Oxalsäurelösung und spült die Schale rasch mit Wasser nach. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 618.) *st*

Zur Theorie der Oxydationsprocesse.

Von W. Manchot.

Verf. kommt nach seiner Ueberlegung und durch Versuche, die er mit C. Wilhelms unternommen hat, zu folgenden Schlussfolgerungen über die Oxydationsprocesse: 1. Da die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf eine oxydable Substanz von Erscheinungen begleitet ist, welche den bei der Luftyxydation beobachteten qualitativ sehr nahe stehen, und quantitativ ein Unterschied nur hinsichtlich der Anzahl der verbrauchten Aequivalente Sauerstoff beobachtet wird, so sind alle Theorien hinfällig, welche eine specielle Erklärung der Autoxydation involviren, d. h. auf andere Oxydationsprocesse nicht übertragbar sind. Selbstverständlich folgt hieraus weiter, dass es nicht nothwendig ist, die Activirung des freien Sauerstoffs (Peroxybildung) stets der Anlagerung von ganzen Molekeln Sauerstoff zuzuschreiben, wie dies Bach und Engler bisher gethan haben. 2. Verf. gelangt — ohne Zweifel in der Hauptsache in völliger Uebereinstimmung mit Engler — zu der folgenden allgemeinen Theorie der Oxydationsprocesse, welche vollständig enthalten ist in dem Satze: Bei allen Oxydationsprocessen entsteht ein „Primäroxyd“, welches im Allgemeinen den Charakter eines Peroxyds besitzt. — Das weitere Schicksal dieses Primäroxyds wird im Einzelfalle durch die speciellen Verhältnisse bedingt. Verf. erläutert diese Auffassung über die Oxydation an einigen Beispielen. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 93.) *δ*

Ueber die Umwandlung polymorpher Substanzen. Von Julius Meyer. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 33, 140.)

Die kritischen Daten und ihre Bedeutung für die Condensation der Gase. Von Clemens Schaefer. (Ztschr. Ver. d. Ingenieure 1902. 46, 1902.)

Die Brechungsindices von Gemischen. Von James S. Stevens. (Amer. Journ. Pharm. 1902. 74, 577.)

Studie zur Geschwindigkeit der Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure. Von R. Ehrenfeld. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 117.)

Ueber Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreactionen. 3. Mittheilung: Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber. Von F. W. Küster und A. Thiel. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 129.)

2. Anorganische Chemie.

Die Bildung des Chlorkalkes.

Von F. Winteler.

Verf. giebt nach einem geschichtlichen Theile, aus welchem hervorgeht, dass in Bezug auf das Wesen des Chlorkalkes durchaus noch keine einheitliche Meinung vorhanden ist, im experimentellen Theile seine Untersuchungen bekannt und stellt die erhaltenen Resultate in folgender Weise zusammen: 1. Trocken Chlor reagirt nicht mit trockenem Kalkhydrat. 2. Es bildet sich vor Einwirkung ein Intermediärproduct, und zwar Chlorwasser. 3. Chlorwasser ist unterchlorige Säure und Salzsäure, welche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sich das Gleichgewicht halten. 4. Der Chlorkalk besitzt keine einheitliche Formel, sondern

besteht aus einem Gemische von Körpern. Ob von den einen mehr oder weniger vorhanden ist, hängt von den Chlorirungsbedingungen ab: Temperatur, Wassergehalt, Schnelligkeit des Ueberleitens von Chlor etc. 5. Im Chlorkalk findet sich basisches Calciumchlorid, event. auch basisches Calciumhypochlorit als ständiger Bestandtheil. 6. Die Zersetzung von Chlorkalk in Chlorid und Sauerstoff geschieht bei zu grosser Hydroxylconcentration. 7. Die Zersetzung des Chlorkalkes in Chlorat und Chlorid geschieht bei Anwesenheit von Wasserstoff-Ionen. 8. Mit stark kohlen säurehaltigem (6 Proc.) Chlor lässt sich noch guter Handelschlorkalk herstellen, ohne dass Kohlensäure aus demselben vor dem Ueberleiten entfernt werden muss. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 161.) *δ*

Ueber die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumsalze.

Von Hermann Grossmann.

Vor kurzer Zeit hat Verf. die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Rhodanammonium studirt¹⁾ und dabei die beiden Ammoniakadditionsproducte $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, sowie das schön krystallisirte Ammoniumcadmiumrhodanid $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}(\text{SCN})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Beim Studium der Reaction zwischen Cadmiumhydroxyd und den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren ist nun Verf. zu Resultaten gelangt, die besonders mit Ergebnissen von Eugène Tassilly²⁾, der einige Versuche in derselben Richtung gemacht hat, in Widerspruch stehen. In folgender Tabelle sind die bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren, sowie der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure entstehenden Verbindungen zusammengestellt.

- I. a) $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (verunreinigt durch $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$); b) $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$; c) $4 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$; d) NH_4Cl .
- II. a) $\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$; b) NH_4Br ; c) $4 \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{CdBr}_2$; d) $\text{NH}_4\text{BrCdBr}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (meist etwas verunreinigt durch c).
- III. a) $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$; b) $\text{NH}_4\text{JCdJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- IV. $\text{CdF}_2 \cdot \text{NH}_3$.
- V. $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (bezw. wasserhaltige Additionsproducte).
- VI. a) $\text{Cd}(\text{CNS})_2 \cdot \text{NH}_3$; b) $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}(\text{CNS})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die fett gedruckten Körper werden als Hauptproducte bei den diesbezüglichen Reactionen erhalten. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 149.) *δ*

Ueber Peroxydbildung beim Eisen.

Von W. Manchot unter Mitwirkung von O. Wilhelms.

In folgender Zusammenfassung geben die beiden Autoren die von ihnen erhaltenen Resultate wieder: 1. Ferroverbindungen verbrauchen primär unter der Wirkung von Sauerstoffgas 2, von Chromsäure, Uebermangansäure, Wasserstoffsperoxyd 3, von unterchloriger Säure wahrscheinlich 4 Aequivalente Sauerstoff. Für eine Anzahl anderer Oxydantien wurde die Peroxydation qualitativ mit Sicherheit festgestellt. 2. Die nach 1 gebildeten „Primäroxyde“ FeO_2 , Fe_2O_5 (und FeO_3) entstehen direct aus der Ferrostufe unter Ueberspringung der Ferristufe. 3. Ferriverbindungen werden von den meisten Oxydantien ebenfalls peroxydirt, aber durchweg langsamer als Ferroverbindungen. 4. Die oxydirende Wirkung von verdünntem Wasserstoffsperoxyd wird durch Säuren verzögert. 5. Die quantitativen Resultate sub 1 berechtigen dazu, die bei anderen Metallverbindungen vorliegenden qualitativen Anzeichen dafür, dass sie durch Oxydantien ganz allgemein primär peroxydirt werden, eben in diesem Sinne aufzufassen. Solches gilt z. B. vom Platin, Uran, Cer, Vanadin, Mangan, Chrom u. a. Die Isolirung der Peroxyde FeO_2 und Fe_2O_5 ist zwar noch nicht gelungen. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 105.) *δ*

Peroxydation der Chromverbindungen.

Von W. Manchot und O. Wilhelms.

Chromverbindungen verhalten sich gegen Oxydantien qualitativ analog den Ferroverbindungen, sie werden primär in Superoxyde übergeführt, und das durch freien Sauerstoff erzeugte „Primäroxyd“ besitzt die Stufe CrO_2 . (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 125.) *δ*

Studie über die Constitution der Dimercurammoniumsalze. Von Prafulla Chandra Ray. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 193.)

Ueber die Zersetzung der Mercuriammoniumsalze unter dem Einflusse der Wärme. Von Jatindra Nath Sen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 197.)

Dimercurammoniumnitrat. Von Prafulla Chandra Ray. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 209.)

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2865.

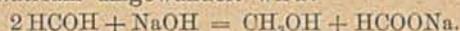
²⁾ Ann. Chim. Phys. 1899. 7. Sér. 17, 107.

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Paraform.

Von L. Vanino.

Eine äusserst energische oxydirende Wirkung übt Natriumsuperoxyd auf Paraform aus. Streut man das Natriumsuperoxyd auf das Paraform, so tritt sofort Entzündung ein. Wahrscheinlich wird hierbei nur ein Theil des Paraforms in Kohlensäure übergeführt, während der andere Theil durch das sich bildende Alkalihydroxyd in Methylalkohol und Ameisensäure Natrium umgewandelt wird:

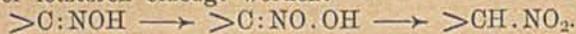


Lässt man auf eine Formaldehydlösung Natriumsuperoxyd einwirken, so erfolgt fast immer eine starke Detonation. Im Gegensatz zu dem Formaldehyd und seinem Polymerisationsproducte reagieren die übrigen Aldehyde lange nicht so energisch mit Natriumsuperoxyd. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 619.) *st*

Zur Oxydation der Oxime.

Von Eug. Bamberger und Rich. Seligman.

Unter den verschiedenen Producten, welche sich bei der Oxydation von Oximen mit Sulfomonopersäure bilden, befinden sich auch die Nitrokörper der Fettreihe $>\text{C}:\text{N}:\text{OH} \rightarrow >\text{CH}:\text{NO}_2$. Als Bamberger diese Thatsache constatirte, stellte er zur Erklärung die Hypothese auf, dass die primären Oxydationsproducte der Oxime Nitronsäuren (Isonitroverbindungen) sind, und dass die Nitrokörper nachträglich durch Umlagerung der letzteren erzeugt werden:



Eine experimentelle Begründung dieser Annahme ist bislang noch nicht gelungen. Diese bot sich jetzt insofern dar, als die Verf. gelegentlich einer grösseren Untersuchung die relativ grosse Beständigkeit gewisser Nitronsäuren vom Typus $\text{R}'>\text{C}:\text{NO}:\text{OH}$ kennen lernten. Ueberlässt

man Acetophenonoxim, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}:\text{OH}$, oder Aethylphenylketoxim, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}:\text{OH}$, einige Secunden der Wirkung einer siedenden Sulfomonopersäurelösung, so verwandeln sie sich in die Nitronsäuren $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{NO}:\text{OH}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{NO}:\text{OH}$, welche bei etwas längerer Versuchsdauer wieder verschwinden, um durch die isomeren Nitrokörper $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}:\text{NO}_2$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}:\text{NO}_2$ ersetzt zu werden. — Bei der Oxydation von Aldoximen ist den Verf. der Nachweis der Nitronsäuren als Zwischenglied zwischen Oxim und Nitrokörper auch jetzt nicht gelungen; gleichwohl wird man nicht mehr zweifeln dürfen, dass die Nitronsäuren auch in diesem Falle die ersten Producte der Oxydation sind. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3884.) *β*

Magnesiumorganische

Verbindungen als Reagens auf die Hydroxylgruppe.

Von L. Tschugaeff.

Magnesiumjodalkylate von der allgemeinen Formel RMgJ reagieren bekanntlich mit Wasser nach der Gleichung: $\text{RMgJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \text{MgJOH}$. Es hat sich nun erwiesen, dass die Eigenschaft, ähnliche Zersetzungen hervorzurufen, auch sämtlichen anderen hydroxylhaltigen Verbindungen, und zwar den Säuren, den Alkoholen, den Phenolen und den Oximen, zukommt. Benutzt man dabei die Methylverbindung CH_3MgJ , so entweicht Methan in gasförmigem Zustande: $\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{R}:\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{RO}:\text{MgJ}$. Zugleich bildet sich die Verbindung ROMgJ , welche oft krystallinisch ausfällt. Hydroxylfreie Körper verhalten sich dagegen CH_3MgJ und ähnlichen Substanzen gegenüber negativ. Diese Reaction kann in zwei Richtungen benutzt werden: 1. zum Nachweise hydroxylhaltiger Verbindungen und 2. zur Trennung solcher Verbindungen von Kohlenwasserstoffen, Aethern und anderen indifferenten Substanzen. 1. Bringt man eine vollkommen trockene Hydroxylverbindung mit überschüssigem CH_3MgJ in Aetherlösung zusammen, so erfolgt meist sofort starke Gasentwicklung. Am besten lässt man die Reaction (0,1—0,15 g Substanz) in einem Knop'schen Nitrometer vor sich gehen und fängt das ausgeschiedene Methan über Quecksilber auf. — 2. Das zur Trennung bestimmte Gemisch (z. B. Alkohol mit einem Kohlenwasserstoff) wird mit einem kleinen Ueberschusse von CH_3MgJ in Aetherlösung versetzt. Nachdem sich die Reaction vollzogen hat, wird das Lösungsmittel entfernt, der Kohlenwasserstoff im Vacuum abdestillirt und aus dem Rückstande der Alkohol durch Wasser regenerirt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3912.) *β*

Synthesen in der Camphorgruppe mittels Magnesiumpulvers.

Von Signe M. Malmgren.

Wenn trockenes Magnesiumpulver auf in absolutem Aether gelösten α -Monobromcamphor bei Siedetemperatur des Lösungsmittels einwirkt, tritt sofort eine lebhaft Reaction ein, über deren Verlauf später berichtet werden soll. Die hierbei entstehenden Reactionsproducte lassen sich leicht mit verschiedenen Körperklassen, wie Alkylhaloiden, Aldehyden, Ketonen, Säureestern, Säurebromiden etc., condensiren. Mit Ketonen erhält man Verbindungen, welche nach dem Zerlegen mit angesäuertem

Eis tertiäre Alkohole vom Typus C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{matrix}$ liefern. Aceton z. B.

gibt den Alkohol C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{OH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ in 70 Proc. Ausbeute (Schmp. 88°, uncorr.). Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure spaltet dieser Körper 1 Mol. Wasser ab und giebt die ungesättigte Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Man hat es also hier mit einem Körper von der empirischen Zusammensetzung des Allylcamphors zu thun. — Benzophenon liefert den Alkohol C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ (Schmelzp. 122,5°, uncorr.). Camphor giebt unter ähnlichen Bedingungen den bei 160° (uncorr.) schmelzenden Körper C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. Alle diese Alkohole sind im Wasserdampfströme etwas flüchtig. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3910.) *β*

Ueber Tetrachlordinitrobenzol. (Vorläufige Mittheilung.)

Von C. Loring Jackson und H. A. Carlton.

Das als Ausgangsmaterial dienende 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol liess sich aus 2,4,6-Trichloranilin mit Hilfe des Sandmeyer'schen Verfahrens unter Anwendung von Kupferchlorür zu 61 Proc. der Theorie gewinnen. Die Umwandlung in das Mononitroderivat gelang durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit rauchender Salpetersäure. 20 g der Mononitroverbindung wurden dann in einem mittels einer Glaskugel verschlossenen Kolben mit 200 ccm rauchender Salpetersäure der Dichte 1,5 und 80 ccm Schwefelsäure der Dichte 1,84 in lebhaftem Sieden erhalten. Nach $\frac{1}{2}$ Std. begannen Krystalle sich abzuscheiden; die Flüssigkeit wurde nunmehr abkühlen gelassen und in viel kaltes Wasser eingegossen. Das Product wurde aus 90-proc. Essigsäure umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 161—162° zeigte. Das nach dem Ergebnisse der Analysen vorliegende 1,2,3,5-Tetrachlor-4,6-dinitrobenzol bildet grosse, weisse, rhombische Krystalle, die häufig etwas verzerrt erscheinen. Sie sind wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, in den anderen organischen Lösungsmitteln jedoch leicht löslich. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Tetrachlordinitrobenzol in der Kälte entstehen neben einem mit Wasserdampf flüchtigen Oele, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist, zwei Körper, von denen der eine den Schmelzpunkt 76° zeigt und wahrscheinlich ein Chlordinitrophenolgluciniäthyläther ist, während in dem anderen vom Schmelzp. 102—103° wahrscheinlich ein Chlordinitrophenolglucindiäthyläther vorliegt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3855.) *β*

Ueber Glykocholeinsäure.

Von V. Wahlgren.

Da bisher noch nicht untersucht worden ist, ob es eine Glykocholein- oder Taurocholeinsäure oder zwei der Choleinsäure entsprechende gepaarte Säuren in der Rindergalle giebt, so hat Verf. diese Frage und in erster Linie die Frage nach dem Vorhandensein einer Glykocholeinsäure in der Rindergalle zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass Verf. eine neue Säure aus der Rindergalle dargestellt hat, die er auf Grund ihrer Eigenschaften als Glykocholeinsäure bezeichnet. Ausser durch die abweichende Zusammensetzung — C = 69,71, H = 9,67, N = 3,06 — unterscheidet sich die Glykocholeinsäure von der Glykocholsäure in folgender Hinsicht: Sie krystallisirt in kürzeren, dicken Prismen, deren Krystallform indessen noch nicht näher studirt wurde. Sie hat einen fast rein bitteren Geschmack mit nur sehr schwachem süssen Nebengeschmack; sie ist sehr schwer löslich sogar in siedendem Wasser, sie hat einen höheren Schmelzpunkt, sie bildet in Wasser schwer lösliche Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze, und dem entsprechend wird eine wässrige Lösung der Alkalisalze von den löslichen Salzen der genannten Erdalkalien gefällt. Ihre Alkalisalze werden auch von mehreren Neutralsalzen, wie z. B. NaCl, bei einer Concentration gefällt, wo die Glykocholate nicht getrübt werden. Eine reine Lösung des Alkalisalzes der Glykocholeinsäure wird durch Essigsäurezusatz gefällt, während dies nicht mit dem reinen Glykocholate der Fall ist. — Zum Schlusse bespricht Verf. noch die Stellung der Glykocholeinsäure zu einigen anderen, schon früher aus der Rindergalle dargestellten Säuren; er betrachtet die Cholonsäure Mulder's, nicht aber Strecker's Cholonsäure, als identisch mit der von ihm isolirten Glykocholeinsäure. Die Paracholsäure oder Paraglykocholsäure ist mit der Glykocholeinsäure nicht identisch; bei der Reindarstellung der Glykocholsäure durch Sieden mit Wasser erhält man dagegen als schwer löslichen Rückstand leicht ein Gemenge dieser zwei Säuren. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 556.) *ω*

Ueber die Silberverbindungen des Caseins.

Von F. Röhm und L. Hirschstein.

Die bisher bekannte, in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Caseinsilberverbindung hat, wie die erneute Untersuchung ergab, noch den Charakter einer Säure. Deren Salze entstehen beim Auflösen in Alkalien. Diese Säure wird als Argentumcasein bezeichnet. Sie enthält das Silber nicht als Ion, vielmehr in complexer Bindung. Silbergehalt und Acidität zeigen je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellung Schwankungen, deren Ursache noch zu ermitteln ist. Wird eine für Phenolphthalein neutrale Lösung von Argentumcasein in eine Lösung, welche

etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat enthält, eingetragen, so entsteht ein Niederschlag des Silbersalzes, in welchem nunmehr das neu hinzugetretene Silber als Ion enthalten ist, also aus der ammoniakalischen Lösung nach Neutralisieren mit Salpetersäure durch Kochsalz gefällt wird. Dieses Salz ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche und bräunt sich am Lichte. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 288.) *sp*

Ueber Abkömmlinge des Phenylnitroäthylens. Von Johannes Thiele und Siegfried Haeckel. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 1.)

Ueber die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsproducte, Pseudobromide und Pseudochloride. Von Th. Zincke. VI. Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Dioxystilben. Von Th. Zincke und K. Fries. VII. Ueber die Einwirkung von Chlor auf *p*-Dioxystilben und *p*-Diamidostilben. Von Th. Zincke und K. Fries. VIII. Ueber die Einwirkung von Chlor auf *p*-Diamidotolan und *p*-Tetrachlordioxytolan. Von Th. Zincke und K. Fries. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 19, 44, 67.)

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Tetra-brom-*o*-benzochinon. Von L. C. Jackson und H. C. Porter. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3851.)

Ueber die Aufspaltung von Säureanhydriden durch Alkohole und Alkylate und den Mechanismus der Esterbildung. Von Robert Kahn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3857.)

Ueber Imidochinole. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3886.)

Ueber das Verhalten des Anthranils, Phenylhydroxylamins und *o*-Hydroxylaminobenzaldoxims gegen Hydroxylamin und Luft. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3893.)

Ueber die Chloraldianthranilsäure. Von St. von Niementowski. Hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung“³⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3898.)

Ueber das 3,5-Dimethoxybenzoylacetophenon. Von Carl Bülow und Gustav Riess. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3900.)

Das Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid. Von E. Wedekind und R. Oechslen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3907.)

4. Analytische Chemie.

Quantitative

Bestimmung von Schwefel mittels Wasserstoffsperoxydes.

Von Julius Petersen.

Bekanntlich lassen Sulfide und Thiosulfate in alkalischer Lösung sich mittels Wasserstoffsperoxydes quantitativ in Sulfate überführen. Um den Schwefel in Schiesspulver zu bestimmen, hat Verf. eine Methode angegeben, die sich als sehr genau erwiesen hat, und welche schneller und sicherer als die meisten übrigen Methoden zum Ziele führt. Das Pulver wird mit Alkalien gekocht, um den Schwefel als Alkalisulfid in Lösung zu bringen, dann wird der Schwefel mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt und schliesslich mittels Baryumchlorides als Baryumsulfat aus einer salzsauren Lösung ausgefällt. Soll aber die Schwefelbestimmung sehr genau ausgeführt werden, so muss das salzsaure Filtrat von der Kohle auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden, um die Salpetersäure, die von dem Salpeter im Pulver stammt, herauszutreiben; dann wird in Wasser und Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung wieder mit Chlorbaryum gefällt. In vielen organischen Schwefelverbindungen, wie Sulfoharnstoff, Allylsulfoharnstoff, Thiocarbanilid, Kaliumxanthogenat, Dixanthogen, Schwefelkohlenstoff, Rhodankalium, Phenylsulfid etc., hat Verf. den Schwefel in folgender Weise quantitativ bestimmt: Die betr. Verbindung wird entweder in 100 ccm Wasser oder 80 ccm Weingeist gelöst, mit 10 ccm (8-proc.) Natronlauge und danach mit 50 ccm einer 3-proc. Lösung von Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nun wird auf dem Wasserbade erwärmt und der Weingeist abgedampft, danach wird Wasser und Salzsäure zugegeben, und die Schwefelsäurebestimmung geschieht nun auf gewöhnliche Weise. — Andererseits giebt es viele organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Thiophen, Aethylsulfid, Thiophenol, Aethylrhodanid, bei denen der Schwefel nach obiger Methode nicht in Schwefelsäure umgewandelt werden kann. In Estern z. B. der Sulfoharnstoff, wo man erwarten sollte, dass das eine Schwefelatom sich nicht wie die zwei anderen verhält, hat es sich auch erwiesen, dass $\frac{1}{3}$ des Schwefels umgewandelt wurde. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1902. 5, 191.) *h*

Ueber Analyse von Thomasphosphat.

Von Mats Weibull.

In Uebereinstimmung mit der früher von ihm ausgesprochenen Vermuthung⁴⁾ findet Verf. bei Untersuchung einer besonders kieselsäure-reichen Thomasschlacke, dass die Citratmethode, in üblicher Weise benutzt zur directen Fällung der Phosphorsäure aus dem citronensauren Extracte des Schlackenmehles, viel zu hohe Resultate giebt. Es wurden im vorliegenden Falle 23,37 Proc. citronensäurelösliche Phosphorsäure gefunden, während die Molybdänmethode nur 18,40 Proc. ergab. Der Gehalt an Gesamtposphorsäure in dem Thomasphosphate war 18,48 Proc.

Versetzt man aber die citronensaure Lösung vor der Fällung nach der Citratmethode mit einer hinreichenden Menge von Eisenchlorid, so ergiebt die genannte Methode richtige Resultate (18,30—18,43 Proc.). Während normales Thomasphosphat gewöhnlich ca. 9 Proc. Kieselsäure enthält, waren in der vorliegenden Schlacke (von Hamborn) 13,21 Proc. SiO₂ vorhanden, und 12,30 Proc. waren in Citronensäure löslich. Dagegen gab die Hamborner Schlacke an Citronensäure nur 1,14 Proc. Eisenoxyd ab (Gesamtgehalt 10,40 Proc. Fe₂O₃). Das Verhältniss SiO₂:Fe₂O₃ war in der zu fällenden Citronensäurelösung des betreffenden Phosphates 11:1, während es unter ähnlichen Verhältnissen bei Thomasphosphaten normaler Zusammensetzung 2:1 ist. — Dass trotz des ziemlich hohen Gesamteisengehaltes der Hamborner Schlacke nur sehr wenig in die Citronensäurelösung übergeht, findet Verf. darin begründet, dass der Eisengehalt fast ausschliesslich als Manganomagnetit auftritt in einer sonst fast eisenfreien Masse von Calcium-Magnesiumsilicophosphat. (Svensk kemisk Tidsskrift 1902, No. 7.) *sn*

Die Jodometrie des Thalliums als Chromat.

Von E. Rupp.

Der wunde Punkt bei der Bestimmung des Thalliums als Chromat liegt in der merklichen Wasserlöslichkeit des letzteren (0,03 Th. in 100 Th. Wasser von 60°). Diese Schwierigkeit lässt sich mit der für Wismuthchromatbestimmungen⁵⁾ vom Verf. vorgeschlagenen Versuchsanordnung verhältnissmässig leicht dadurch vermeiden, dass man das Chromatfällungsgemisch auf ein bekanntes Volumen bringt und in einem aliquoten Filtrattheile den CrO₃-Ueberschuss jodometrisch zurückmisst. Die praktische Durchführung der Analyse gestaltet sich in kurzer Zusammenstellung, wie folgt: 10, event. auch 20 ccm einer 5-proc. Kaliumchromatatlösung genauestens ermittelten CrO₃-Werthes werden in einem 50 oder 100 ccm-Kolben mit etwa der gleichen Menge Wasser und 1—2 g gefälltem Calciumcarbonat versetzt. Sodann wird unter Umschwenken ein bekanntes, nicht unter 0,1 g Tl enthaltendes Volumen der neutralen oder mit Soda annähernd neutralisirten Thalliumsalzlösung hinzugefügt. Nachdem mit Wasser auf die Marke aufgefüllt und wiederholt tüchtig durchgeschüttelt worden ist, lässt man ca. 30 Min. absitzen, giesst durch ein Doppelfilter ab und bestimmt in 25—50 ccm des Filtrates den CrO₃-Ueberschuss zurück. Hierbei wie bei der Chromatitert-Bestimmung verfährt man derart, dass in einem Stöpselglase mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit 10—15 ccm 25-proc. Salzsäure angesäuert wird. Nachdem man ca. 1 g Jodkalium hinzugefügt hat, lässt man 5 Min. stehen und titirt dann das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung mittels $\frac{n}{10}$ -Thiosulfates. Die Differenz zwischen ursprünglichem und schliesslich verbleibendem Thiosulfatwerthe der angewandten Chromatmenge ist mit der Maassnahme auf Thallium umzurechnen, dass 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 0,01362 g Tl entspricht. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 156.) *δ*

Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid.

Von A. Thiel.

Bei der üblichen Methode der Zinkbestimmung, nach der das Sulfid aus essigsaurer, durch Natriumacetat in ihrer Acidität noch wesentlich geschwächter Lösung gefällt wird, bedeutet die voluminöse Beschaffenheit des Zinksulfids einen erheblichen Uebelstand. Es verstopft, wenn in einigermaassen beträchtlicher Menge vorhanden, die Poren des Filters bald so gründlich, dass diese Filtration zu einer sehr zeitraubenden Operation wird. Ohne irgend eine Beeinträchtigung der Genauigkeit lässt sich auch unter Beibehaltung der gewichtsanalytischen Bestimmung die Filtration vermeiden. Die Zink enthaltende Lösung wird mit einem Ueberschusse von Ammoniumacetat versetzt, der zur Fällung nöthige Schwefelwasserstoff ebenfalls im Ueberschusse in Form von Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt und die Flüssigkeit 2 Min. lang im Rundkolben über freier Flamme gekocht. Wenige Minuten nach Entfernung der Flamme hat sich das Zinksulfid fast vollständig in dichten Flocken abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit erscheint schwach getrübt; bei genauem Zusehen erkennt man als Grund dieser Trübung suspendirte, ganz gut einzeln sichtbare Niederschlagsflocken. Ist das Absetzen in wünschenswerther Weise erfolgt, so giesst man durch ein gewöhnliches, rasch laufendes Filter ab. Der Rückstand wird nun in 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas gespült. Die Verdampfung der Flüssigkeit aus diesen wird auf dem Wasserbade vorgenommen, wobei das Kölbchen bis an den Hals in den Dampfraum des Wasserbades versenkt wird. Zur Beschleunigung der Verdampfung wird ein Luftstrom in das Kölbchen hineingeblasen. Der Verdampfungsrückstand, zu dem man die Asche des für sich zu verbrennenden Filters fügt, wird dann kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Std.) bei etwa 120° getrocknet und schliesslich im Schwefelwasserstoffstrome gegläht. Die Kölbchen werden mit Deckeln von Rose'schen Tiegeln bedeckt; zur Zuleitung des Schwefelwasserstoffs kann man gebogene Glasröhren benutzen, die fast bis in die Mitte der Kölbchen hinein reichen. Zum Schutze gegen das Springen der Kölbchen und zur Erreichung einer genügend hohen Temperatur bedient man sich zweckmässig eines Ofens aus Asbestpappe, den man sich nach

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 279.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 297.

⁵⁾ Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 362.

der Angabe des Verf. selbst herstellen kann. Nach einstündigem Glühen im Schwefelwasserstoffstrome wird ohne Unterbrechung der Erhitzung der Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff verdrängt und das Glühen in letzterem noch 10 Min. fortgesetzt. Man lässt dann, wie gewöhnlich, im Wasserstoffstrome erkalten. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. 33, 1.) *δ*

Zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie.

Von W. Lange.

Unterwirft man eine Lösung von reinem Kupfersulfat der Elektrolyse, so wird das Kupfer fast immer schwammförmig abgeschieden, wodurch eine genaue Wägung des Metalles und somit auch die Titerstellung einer Lauge durch die bei der Elektrolyse sich bildende freie Schwefelsäure unmöglich ist. Diesem Uebelstande kann man dadurch abhelfen, dass der Kupfersulfatlösung eine bekannte Menge einer ca. $\frac{1}{10}$ -Salpetersäure hinzugefügt wird. Das Kupfer scheidet sich in diesem Falle schön krystallinisch ab, während die Salpetersäure, deren Menge 10 bis 30 Proc. des Kupfers betragen muss, glatt zu Ammoniak reducirt wird. Als Stromquelle verwendet Verf. drei Daniell'sche Elemente. Nachdem sich das Kupfer vollständig abgeschieden hat, wird die saure Lösung in ein Becherglas gespült, die Kathode 2—3 mal mit Wasser gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Titration der gebildeten Schwefelsäure bringt man eine der angewendeten Salpetersäure entsprechende Menge Ammoniak in Abzug. Beträgt der Zusatz der Salpetersäure mehr als 30 Proc. des abgeschiedenen Kupfers, so ist die Reduction der Salpetersäure nicht mehr vollständig, wendet man dagegen weniger als 10 Proc. Salpetersäure an, so scheidet sich das Kupfer nicht mehr krystallinisch ab. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 609.) *st*

Die Kupferschmelzprobe am Lake Superior.

Von Georg L. Heath.

Am Lake Superior ist immer noch eine trockene Kupferprobe in Anwendung, die sich für die Erze mit gediegenem Kupfer, neben der Elektrolyse, besser eignen soll als die Titration. Bei reichen Erzen oder Concentraten beträgt beim Verschmelzen der Verlust durch Verschlackung 0,25 Proc., andererseits nimmt aber der Kupferregulus ebenso viel Eisen auf. Man soll durch Uebung diese Fehlergrenze bis auf 0,1 Proc. herunterbringen können. Auf manchen Werken wählt man das Flussmittel so, dass kein Eisen in den Regulus geht, und bestimmt das verschlackte Kupfer colorimetrisch. Dem erhaltenen Kupferregulus kann man schon ansehen, ob er rein ist, und ob viel Kupfer verschlackt ist. Im ersteren Falle ist er hell und hat in der Mitte eine Vertiefung; im letzteren Falle ist der Regulus weich und die Schlacke roth. Die Probe wird in vorgewärmten Windöfen möglichst schnell eingeschmolzen. Als Fluss- und Reduktionsmittel dienen Weinstein, Soda, Borax. Bei ganz reinen Erzen mit 70—95 Proc. Kupfer dient alte Schlacke als Flussmittel. (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1902. 61, 593.) *u*

Bestimmung

der Amidosäuren-Amide in pflanzlichen und Fabrik-Producten.

Von Sellier.

Verf. erörtert die Wichtigkeit dieser Bestimmungen, bespricht die von ihm angewandte modificirte Methode von Battut (1886), die in der Destillation der ursprünglichen und der andauernd mit Salzsäure gekochten Lösung unter Zusatz von Magnesia besteht, und theilt eine Anzahl Resultate mit, die aber nur als vorläufige gelten und noch weiter controlirt und ergänzt werden sollen. (*Bull. Ass. Chim.* 1902. 20, 407.) *λ*

Automatische Zuckerbestimmung in Kesselspeisewässern.

Von Lallemand.

Verf. beschreibt einen zu diesem Zwecke dienenden kleinen Apparat, der den Zuckergehalt der Wasser mittels der α -Naphthol-Reaction erkennen lässt. (*Bull. Ass. Chim.* 1902. 20, 425.)

Zum nämlichen Zwecke hat schon vor Jahren Rapp in Gross-Mochbern einen ähnlichen, sehr brauchbaren Apparat angegeben. *λ*

Wasserbestimmung in Zuckerproducten.

Von Rembert.

Anschliessend an die Methoden von Sidersky und Sachs sucht auch Verf. indirecte Annäherungsverfahren anzugeben, die es mit Hilfe gewisser Formeln und Coefficienten gestatten, rasch ungefähre, für die Praxis genügend genaue Resultate zu berechnen. (*Bull. Ass. Chim.* 1902. 20, 445.)

Wie Verf. selbst zugiebt, bedürfen solche Formeln stets der Correcturen und erfordern die Einführung gewisser (keineswegs unveränderlicher) Erfahrungscoefficienten, die sie den Verhältnissen der einzelnen Fabriken anpassen. *λ*

Vergleichende Zuckerbestimmungen nach Sachs-Le Docte und Krüger-Primavesi.

Von Herzfeld.

Der Vergleich jeder dieser Methoden mit der alkoholischen Extraction und der heissen alkoholischen Digestion ergab, dass die Resultate bei der ersten meist genau, oft bis auf 0,1—0,2 Proc. übereinstimmen, während bei der zweiten die Uebereinstimmung zwar auch recht befriedigend,

aber doch nicht so weitgehend ist und die Ergebnisse zumeist um mehrere Zehntel niedriger ausfallen; vielleicht ist die Zeit von 30 Minuten zu kurz, oder die Wassermenge zu klein. (*Ztschr. Zuckerind.* 1902. 52, 941.) *λ*

Ueber Raffinosebestimmungen.

Von Wiske.

Bei Analyse dunkel gefärbter Lösungen, die auf das halbe Normalgewicht 3 g mit Salzsäure extrahirter reiner Knochenkohle zur Klärung erfordern, ist eine Correctur erforderlich, und zwar ist, von einem Gehalte von 3 Proc. Raffinose an, von der nach der Inversion gefundenen Linksdrehung für jedes Proc. Raffinose 0,1 Proc. abzusetzen. Der Grund für diese Correctur ist die schon von Reinhardt beobachtete Thatsache, dass Klärkohle aus einer Lösung invertirter Raffinose so viel rechtsdrehende Melibiose absorbiert, dass die Linksdrehung merklich erhöht wird; Fructose wird auch absorbiert, aber nur relativ wenig und in gleichem Maasse wie Traubenzucker, so dass für gewöhnlichen Invertzucker kein Fehler entsteht und deshalb auch die Menge des (neben Raffinose) anwesenden Rohrzuckers keine Rolle spielt. (*Ztschr. Zuckerind.* 1902. 52, 945.) *λ*

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Der Nachweis von Unkrautsamen, besonders von Kornrade im Mehl.

Von L. Medicus und H. Kober.

Nach den Mittheilungen der Verf. dürfte eine Verunreinigung von Mehl mit Kornradesamen kaum noch vorkommen, da die letzteren vor dem Mahlen entfernt werden. Selbst überwachte Versuche zeigten ferner, dass beim Vermahlen von Getreide- und Kornradesamen selbst in einer ganz schlecht eingerichteten Mühle die Samenschalen der Kornrade nie in das Mehl übergehen. Aus diesem Grunde ergibt daher auch die mikroskopische Untersuchung von Mehl, welches Kornradesamen enthält, ein negatives Resultat. Ebenso muss bei solchen Mehlen das Verfahren von Uffelmann, nach welchem ein Kornradesamen enthaltendes Mehl beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge erst eine gelbe und dann eine rothe Färbung geben soll, im Stiche lassen. Mittels der Vogl'schen Reaction, welche die Verf. in der Weise ausführen, dass sie 2 g Mehl mit einigen Tropfen conc. Salzsäure und mit 10 ccm 70-proc. Alkohol, welcher 5 Proc. Salzsäure enthält, versetzen und umschütteln, erhält man noch eine Rothfärbung, wenn das Mehl 5 Proc. schalenfreie Kornradesamen enthält. Von schalenhaltigen Kornradesamen lassen sich nach dieser Methode noch 0,8 Proc. im Mehle nachweisen. Diese Farbenreaction rührt daher hauptsächlich von den Schalen der Kornradesamen her; in den schalenfreien Samen wird sie durch eine Pigmentschicht, welche unter der Samenschale liegt, veranlasst. Da nach K. B. Lehmann noch ein Gehalt von 0,5 Proc. Kornrade schädlich wirken soll, so dürfte zu deren Nachweise die von den Verf. aufgefundene, sich auf den Sapotoxingehalt der Kornrade stützende Reaction, welche noch 1 Proc. schalenfreie Kornradesamen im Mehle erkennen lässt, mit Vortheil anzuwenden sein. Hiernach werden 20 g des mit Petroläther extrahirten Mehles mit einer aus 80 g Chloroform und 20 g Alkohol bestehenden Mischung unter Erhitzen ausgezogen. Die noch heisse Lösung filtrirt man möglichst rasch unter Verwendung der Luftpumpe, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit wenig heissem Wasser auf, filtrirt und dampft abermals ein. Der so erhaltene Eindampfrückstand zeigt auf Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure bei korndesamenhaltigem Mehle erst eine gelbe, dann eine braun-rothe Färbung, während reines Weizenmehl bei dieser Behandlung 2 Std. lang farblos bleibt. Die von Hoffmann bezw. von Hilger zum Nachweise von Mutterkorn im Mehle vorgeschlagene Reaction, nach welcher ein mit Aether und verdünnter Schwefelsäure behandeltes Mehl einen Auszug giebt, der bei Gegenwart von Mutterkorn eine Lösung von Natriumbicarbonat violett färbt, ist nicht nur für Mutterkorn charakteristisch, sondern dieselbe tritt auch bei Gegenwart von Konrade ein. Bei ihren Untersuchungen haben die Verf. in den Konradesamen Lecithin und zwar im Mittel 0,74 Proc. nachweisen können; ausserdem wurde gefunden, dass das Agrostemmin kein Alkaloid ist, sondern ein Gemenge von Sapotoxin und Cholin enthält. Aus den Kornradesamen konnten ferner zwei Farbstoffe isolirt werden, von denen der eine mit dem Sklererythrin, der andere mit dem Sklerojodin des Mutterkornes grosse Aehnlichkeit hat. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 1077.) *st*

Ueber die Bestimmung des Zuckers in den Chocoladen. Von A. Steinmann. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1902. 40, 581.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber den Eisengehalt des abgefüllten Lamscheider Mineralwassers.

Von H. Fresenius.

Es ist in letzter Zeit mehrfach darauf aufmerksam gemacht worden, dass in aus dem Handel entnommenen Flaschen bekannter Eisenquellen sich häufig der ursprünglich vorhandene Gehalt an gelöstem Eisenoxydul nicht mehr vorfindet. Nach Untersuchungen an aus verschiedenen Handlungen entnommenen Proben ist dies für das Lamscheider Wasser, das nach einer besonderen Methode abgefüllt wird, nicht der Fall. (*D. med. Wochenschr.* 1902. 28, 852.) *sp*

Die Veränderung des Bienenwachses durch die chemische Bleiche.

Von L. Medicus und C. Wellenstein.

Aus der Arbeit der Verf., welche verbürgt reines gelbes Bienenwachs mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelten, um die beim chemischen Bleichen des Wachses auftretenden Veränderungen aufzuklären, ist Folgendes hervorzuheben: Der Schmelzpunkt des Wachses wurde beim Bleichen von 62,5 auf 63,5⁰ erhöht. Durch die Bleiche mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird die Säurezahl des Wachses bis auf 24,71 erhöht, während die Esterzahl unverändert bleibt. Es dürfen daher gebleichte Wachse mit einer Säurezahl von 24,71 und einer Verhältnisszahl von 2,95 nicht beanstandet werden, wenn nicht gleichzeitig die Stearinsäure-Reaction nach Fehling-Röttger, welche ein chemisch gebleichtes reines Wachs nicht giebt, positiv ausfällt. Bei dem Gemische der freien Säuren des Wachses wurde durch den Bleichprocess eine Steigerung des Schmelzpunktes von 68 auf 69,6⁰ und eine Erhöhung der Säurezahl von 51,4 auf 58,8 beobachtet. Hieraus, sowie aus den Elementaranalysen muss man schliessen, dass die angewendeten Oxydationsmittel eine Veränderung der Säuren, und zwar wahrscheinlich in der Weise bewirkt haben, dass eine Gruppe von Säuren in Säuren von kleinerem Moleculargewichte gespalten wurde. Der in kaltem Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses besteht aus einem Gemenge von Oelsäuren. Der charakteristische Wachsgeruch, welcher beim Bleichen verschwindet, rührt wahrscheinlich von einem noch unbekanntem flüchtigen oder leicht zersetzlichen Körper her. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 1092.)

**Die Zucker des Enzianpulvers und -extractes:
Darstellung der Gentiobiose aus diesen Arzneimitteln.**

Von Em. Bourquelot und H. Hérissey.

Aus den Versuchen der Verf. lässt sich Folgendes schliessen: 1. Der Rohrzucker, die Gentiandose und das Gentiopikrin sind zum grossen Theile im Enzianpulver und ganz und gar im wässrigen Extract der französischen Pharmakopöe verschwunden. 2. Das Pulver enthält ausser den Hexosen (Glykose und Lävulose), welche in der frischen Wurzel vorhanden sind, diejenigen, welche sich unter der Einwirkung löslicher Fermente auf die beiden Saccharide und das Glykosid gebildet haben; auch enthält es eine kleine Menge Gentiobiose im freien Zustande. 3. Das wässrige Extract enthält nur die Hexosen und die Gentiobiose; letztere trägt in geringem Maasse zu dem eigenthümlichen bitteren Geschmacke des Präparates bei. 4. Es ist einfacher, obgleich die Ausbeuten relativ gering sind, Gentiobiose derart darzustellen, dass man vom Enzianpulver oder -extracte ausgeht, als von der Gentiandose, dem Zucker, dessen Extraction ziemlich mühsam ist. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 513.)

Neue Quelle für Thymol.

Von Battandier.

Es handelt sich um eine Pflanze aus den Bergen von Algier, um *Origanum floribundum* Munby oder *Origanum cinereum* De Nöé. Das ätherische Oel, welches dieselbe in reichlicher Menge enthält, giebt an Alkalilösungen etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens Phenol ab. Das Phenolgemisch krystallisirt nach seiner Abscheidung und geeigneter Concentration fast vollständig, wenn man es mit einem Thymolkrystall in Berührung bringt. Es bleibt nur eine kleine Menge brauner und nicht krystallisirbarer Flüssigkeit zurück, welche besonders aus Carvacrol zu bestehen scheint. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 536.)

**Untersuchung der Blätter
von *Theobroma Cacao* und *Sterculia Kola* auf Xanthinbasen.**

Von J. Decker.

Die Untersuchung junger Cacaoblätter ergab 0,55 Proc. Theobromin, aus mittelalten Blättern wurden 0,29 Proc. erhalten, während alte Blätter nur noch Spuren von Theobromin enthielten. Aehnlich verhielten sich die Kolablätter, von denen alte Blätter sich auch fast basenfrei erwiesen. Junge Kolablätter lieferten 0,15 Proc. Xanthinbasen, wovon 0,049 Proc. auf Coffein und 0,101 Proc. auf Theobromin entfallen, während bekanntlich in den Kolanüssen das Coffein überwiegt. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 569.)

**Die gefärbte
Verbindung aus *Stylophorum diphyllum* und *Chelidonium majus*.**

Von J. O. Schlotterbeck.

Die beiden Pflanzen, *Stylophorum diphyllum* und *Chelidonium majus* aus der Familie der Papaveraceen, sind botanisch eng mit einander verwandt, auch besteht eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit in ihren chemischen Bestandtheilen, da beide Pflanzen die Alkaloide Chelidonin, Protopin und Sanguinarin, einen gelben Farbstoff von alkaloidartiger Natur und Chelidonsäure enthalten. Der gelbe Farbstoff wurde zuerst von Probst im Chelidonium aufgefunden und Chelidoxanthin benannt. Die gefärbte Verbindung aus *Stylophorum diphyllum* stimmt vor ihrer Reinigung mit der Beschreibung des Chelidoxanthins aus *Chelidonium majus* überein. Sie stimmt auch überein mit der gefärbten Verbindung, welche aus frischen Pflanzen, die zu diesem Zwecke gezogen wurden, abgeschieden wurde. In Farbe, Geschmack, Löslichkeit und qualitativen

Prüfungen stimmt aber der Farbstoff mit dem Alkaloid Berberin überein. Verf. glaubt, dass der Name Chelidoxanthin fallen zu lassen sei, und dass als ein Bestandtheil der beiden Pflanzen Berberin aufgenommen werden müsse. (Amer. Journ. Pharm. 1902. 74, 584.)

Prüfung von Gelatine. Von M. Bernard. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 1007.)
Ueber ein weiteres, „Komanga“ oder „Kimanga“ genanntes Gift der Sakalaven, welches von *Erythrophlaeum Couminga* Baillon geliefert wird. Von Édouard Heckel. (Répert. Pharm. 1902. 3. Sér. 14, 329.)

Gewisse Reactionen der Ipecacuanha-Alkaloide. Von A. H. Allen und G. E. Scott-Smith. (The Analyst 1902. 27, 345.)

Die Analyse opiumhaltiger Präparate. Von A. H. Allen und G. E. Scott-Smith. (The Analyst 1902. 27, 350.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.**Ueber proteolytische Enzyme in keimender Gerste (Malz).**

Von Fr. Weis.

Als Hauptergebnisse dieser sehr eingehenden Arbeit soll Folgendes hervorgehoben werden: Ein wässriger Auszug aus keimender Gerste (Grünmalz) hat ausgeprägte proteolytische Eigenschaften, welche sich kundgeben können nicht allein durch eine Autodigestion, sondern zugleich durch Umbildung von fremden zugesetzten Eiweissstoffen. Die Umbildung eines solchen, z. B. Weizenprotein, kann sowohl quantitativ, als auch qualitativ sehr weit geführt werden und zeigt eben die Abhängigkeit von äusseren Factoren, die charakteristisch für Enzymwirkungen ist. In der Proteolyse von Weizenprotein können mittels Stannochlorids und Tannins zwei verschiedene Phasen, eine hydrolytische, albumosebildende oder peptische, und eine tiefer spaltende oder tryptische Phase nachgewiesen werden, die zur Bildung nicht proteinartiger, krystallinischer Verbindungen führen. Diese zwei Phasen in der Proteolyse müssen verschiedenen Enzymen, Peptasen bzw. Tryptasen, zugeschrieben werden, indem sie oft, äusseren Factoren gegenüber nicht die gleiche Abhängigkeit zeigen. Die Temperaturcurven für die Wirksamkeit der beiden Enzyme haben nicht nur eine verschiedene Form, sondern auch theilweise verschieden gelegene Cardinalpunkte (Minimum und Optimum), die für die erste Phase der Proteolyse (den Abbau zu Albumosen) bei 51⁰ und für die tiefere Spaltung bei 47—48⁰ liegen. Die peptische Wirkung wird schnell verlaufen, während die tryptische Wirkung langsam verläuft und fortdauert, nachdem die peptische aufgehört hat, bis alle peptischen Zersetzungsproducte weiter umgewandelt worden sind. Die Proteolyse scheint in der tryptischen Phase nicht vor sich zu gehen, wenn die Reaction des Substrates neutral ist. Der Zusatz einer geringen Menge (organischer oder anorganischer) Säure beschleunigt dagegen den Process stark. Dieser Einfluss der Säuren und Alkalien kann übereinstimmend mit der Theorie Fernbach-Hubert's erklärt werden, nach welcher es die im Malzauszuge mit den Enzymen zusammen vorkommenden primären und secundären Phosphate sind, die bestimmend für den Verlauf der Proteolyse sind. Die erste wird beschleunigend, die letztere hemmend auf denselben einwirken. Die tryptische Phase in der Proteolyse wird proportional der zugesetzten Menge Alkohol gehemmt. Dieselbe wird ferner in steigendem Grade durch folgende Antiseptica gehemmt: Thymol, Chloroform, Formol (Benzoësäure und Salicylsäure). Weder die peptische, noch die tryptische Wirkung wird durch Toluol besonders geschwächt, welches deswegen (hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen) ein gutes Conservierungsmittel für die proteolytische Fermentwirkung des Malzauszuges ist. Die Annahme von wenigstens zwei proteolytischen Enzymen wird dadurch gestützt, dass man durch Fällung in einem Malzauszuge mit conc. Alkohol Präparate mit ungefähr nur peptischen Eigenschaften erhält. Von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Enzyme können folgende genannt werden: 1. Sie besitzen ungefähr die gleiche Löslichkeit in Wasser, Milchsäure und Glycerin. 2. Sie können nur in äusserst geringem Grade durch eine thierische Membran hindurch diffundiren. 3. Im trockenen Zustande können sie eine langsame Erwärmung bis 95⁰ C. vertragen, im gelösten Zustande werden sie bei ca. 70⁰ C. vernichtet. 4. Wenn ein Malzauszug zum Gefrieren gebracht wird, so wird seine tryptische Kraft nicht vernichtet. 5. Das Licht hat sowohl auf Peptase, als auch auf Tryptase nur einen äusserst geringen schwächenden Einfluss. 6. Säuren, Alkalien und mehreren Antiseptics gegenüber sind beide — besonders aber die Tryptase — sehr empfindlich. 7. Wenn das peptische und das tryptische Enzym nach Zusatz von Toluol in der Kälte stehen, erhalten sie sich längere Zeit frisch. — Die proteolytischen Enzyme des Malzauszuges sind im Stande, mehrere sehr verschiedene Eiweissstoffe sowohl vegetabilischen, als auch animalischen Ursprunges umzubilden. Folgende Stoffe werden von Tryptase in steigendem Grade umgebildet: Malzprotein, Roggenprotein, Casein, Haferprotein, Weizenprotein und Legumin, dagegen wird das Eiweiss des Hühnereies nur sehr wenig sowohl von Peptase, als auch von Tryptase angegriffen, während sie beide das Ochsenfibrin angreifen (Tryptophan-Reaction). In mehreren Beziehungen steht die proteolytische Spaltung mittels der proteolytischen Enzyme des Malzauszuges weder quantitativ, noch qualitativ hinter derjenigen zurück, die von dem thierischen Pepsin oder

Trypsin hervorgerufen wird. — Aus proteolytischen Zersetzungsproducten des Weizenproteins bildet die Peptase schnell eine sehr grosse Menge Albumosen, welche nach und nach von der Tryptase zu nichtproteinartigen, krystallinischen Verbindungen abgebaut werden. Echte Peptone treten nur in geringer Menge auf, wahrscheinlich als Durchgangsglieder von Albumosen zu krystallinischen, nichtproteinartigen Producten. — Im ungekeimten Gerstenkorne hat Verf. nur eine schwache peptische und so gut wie keine tryptische Fermentwirkung nachgewiesen. Im ruhenden Gerstenkorne konnte Verf. ganz kleine Mengen Zymogen nachweisen, sowohl für die Peptase, als auch für die Tryptase, die durch Einwirkung von schwacher Milchsäure und einer passenden Temperatur activirt werden kann. Schliesslich stellt Verf. einige Thesen auf. (Dissertation Kopenhagen 1902.) *h*

Ueber die Hydrolyse des Agar-Agars durch ein neues Enzym, die Gelase.

Von H. H. Gran.

Bacillus gelaticus n. spec., eine vom Verf. entdeckte Meeresbakterie, löst Agar. Jodlösung verleiht den unveränderten Theilen des Agars eine roth-violette Farbe, während die Partien der Platte, an denen die Bakterien eingewirkt haben, jodgelb werden. Das von den letzteren gebildete Product ist Fehling'sche Lösung reducirender Zucker. Diese Hydrolyse wird durch ein lösliches Enzym bewirkt, welches sich von der Diastase u. a. dadurch unterscheidet, dass es Stärke nicht angreift. Es wurde als Gelase bezeichnet, da es nur Gelose, den Hauptbestandtheil des Agars angreift. Es wird durch Kochen zerstört und ist auch nach Tödtung der absondernden Bakterien durch Chloroform noch wirksam. (Bergens' Museums Aarbog. 1902. No. 2, 14.) *v*

Ueber das glykogenspaltende Ferment der Leber.

Von Friedel Pick.

Die Fermentlösungen wurden in der Weise hergestellt, dass die frisch entnommene Leber mit Wasser gründlich durchgespült, dann zerhackt, 24 Std. mit dem fünffachen Volumen 96-proc. Alkohols stehen blieb, dann abgepresst, an der Luft getrocknet und mit physiologischer Kochsalzlösung, der 0,2 Proc. Fluornatrium zugesetzt war, bei 38° in der Schüttelmaschine extrahirt wurde. So bereitete Lösungen bewirken in Glykogenlösung eine deutliche Abnahme des Glykogens, die annähernd proportional der benutzten Menge Fermentlösung ist und nach Aufkochen derselben völlig ausbleibt. Die einzelnen Theile der Leber scheinen das Ferment ziemlich gleichmässig zu enthalten. Die Wirksamkeit der Lebersubstanz ist erheblich grösser als die einer gleichen Blutmenge, noch viel bedeutender ist aber die der Nierensubstanz. Von einer grösseren Anzahl in ihrem Einfluss auf die Fermentwirkung gepuffter Substanzen zeigt Methylviolett leichte, Chinin deutlich hemmende Wirkung. Die Versuche Cavazzani's unter Anwendung von Chininsulfat, welche nach diesem Forscher gegen die fermentative Art der Glykogenzersetzung sprechen sollten, können daher zur Entscheidung dieser Frage nicht dienen. Die Wirksamkeit der Fermentlösung ist völlig ausreichend, um den postmortalen Glykogenschwund zu erklären, trotzdem nach Analogie mit anderen Fermenten eine Abschwächung durch die Alkoholbehandlung angenommen werden muss. Die Erscheinungen sprechen, namentlich hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse, dafür, dass das Ferment schon in den Zellen vorgebildet ist und nicht erst in den Gewebssäften auftritt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 163.) *sp*

Ueber Antifermente.

Von E. Weinland.

Es ist seit Langem eine bekannte Thatsache, dass die im Darne oder Magen parasitisch lebenden Thiere, besonders also Würmer aus den Gruppen der Nematoden, Trematoden, Cestoden etc., durch die Verdauungssäfte, welche die übrigen Ingesta ohne Weiteres zur Lösung bringen, nicht angegriffen werden. Für diese sehr auffallende Erscheinung der Widerstandsfähigkeit der parasitischen Würmer gegen proteolytisches Ferment hat man verschiedene Erklärungen zu geben versucht. Nach den mitgetheilten Versuchen des Verf. ist es nicht zu bezweifeln, dass für die parasitisch lebenden Würmer (in Magen, Darm, Leber etc.) der Schutz gegen die proteolytischen Fermente, welche in diesen Organen abgeschieden werden oder in den Säften enthalten sind, durch spezifische Stoffe, Antifermente, bewirkt wird, entweder durch einen sowohl Pepsin, als auch Trypsin hemmenden Stoff, oder durch ein Antipepsin und ein Antitrypsin. Diese Stoffe können aus dem ausgepressten Saft durch Alkohol ausgefällt werden, ohne ihre Wirksamkeit völlig zu verlieren; man kann mit denselben Fibrin imprägniren, welches sich alsdann — ebenso wie lebendes Gewebe — gegen die Einwirkung der proteolytischen Fermente kürzere oder längere Zeit unangreifbar erweist. Ob und wie weit sich diese Befunde auf die höheren Thiere übertragen lassen, darüber stellt Verf. weitere Untersuchungen an. (Ztschr. Biolog. 1902. 44, 1.) *ω*

Weitere Untersuchungen über die Wirkung fluorescirender Stoffe.

Von O. Raab.

Im Anschluss an seine früheren Versuche hat Verf. weitere Untersuchungen über die Frage der Fluorescenzwirkung angestellt und neuerdings Paramecien den Wirkungen verschiedener Körper ausgesetzt, von denen die eine Hälfte fluorescirte, die andere nicht fluorescirte, sondern

nur stark absorbirte. Die früher erhaltenen Resultate erweitern sich nach diesen Untersuchungen folgendermassen: 1. Chinolinroth- und Harmalinlösungen (Eosin) zeigen gegenüber *Paramecium caudatum* dieselbe Fluorescenzwirkung wie Acridin und Phosphin. Die nicht fluorescirenden Fuchsin- und Krystallviolettlösungen werden in ihrer Wirkung auch nicht durch das Licht beeinflusst. Diese Resultate decken sich vollkommen mit den früheren. 2. Die früher auf Grund theoretischer Erwägung ausgesprochene Vermuthung, dass auch die Fluorescenz-erzeugung an und für sich unschädlich ist, erweisen die Versuche mit dem Aesculin als richtig. 3. Sonnenlicht vermag bei Mäusen locale Nekrosen der Ohren zu erzeugen, wenn denselben vorher Eosin injicirt wird. (Ztschr. Biolog. 1902. 44, 16.) *ω*

Ueber Farbreactionen der zusammengesetzten Pektinstoffe.

Von Devaux.

Metallische Basen, in Form löslicher Salze dargeboten, werden von den zusammengesetzten Pektinstoffen der Membranen mit Begierde aufgenommen, indem sie mit jenen farbige Salze bilden. Bei verholzten Membranen muss, wenn Färbung eintreten soll, Behandlung mit Eau de Javelle vorangehen. (Act. de la Soc. Linnéenne de Bordeaux 1902. 6. Sér. 6, 33.) *v*

Ueber Eiweisspaltung durch Bakterien.

Von Alonzo Engl. Taylor.

Inwieweit die Spaltung von Eiweisskörpern durch Bakterien den Spaltungen durch bekannte chemische Agentien, wie durch Mineralsäuren und durch die Verdauungssäfte, analog sind, ist nicht bekannt. Verf. hat die Lösung dieser Frage unternommen und beabsichtigt, in einer Reihe von Versuchen die Wirkung von verschiedenen Bakterien auf verschiedene Eiweisskörper zu studiren. Jetzt berichtet er über zwei Versuche mit Casein. Um eine genügende Ausbeute an den Endproducten der Zersetzung zu erhalten, müssen die Versuche in grossem Maassstabe angestellt werden. Zu jedem Versuche wurden 500 g Casein benutzt; es wurde zweimal nach Hammarsten gereinigt und in Chloroformdampf getrocknet. Das Casein, das sich nach dieser Vorbereitung in jedem Falle als steril erwies, wurde in 10 l steriles Wasser eingetragen, 25 g Chlornatrium zugegeben und darauf 10 g Natriumcarbonat hinzugefügt. Ein Theil des Caseins ging in Lösung. Die Flüssigkeit wurde dann mit grossen Mengen Bakterien von Reinculturen auf nicht flüssigem Nährboden geimpft, wobei Sorge getragen wurde, dass die Bakterien in geeigneter Weise von ihrem Nährboden abgehoben wurden. Zu dem einen Versuche wurde *Bacterium coli communis*, zu dem zweiten *Proteus vulgaris* benutzt. Aus den Versuchen geht kurz hervor, dass Casein von dem *B. coli communis* nicht in tiefgreifender Weise gespalten wird, wohl aber wird es von dem *Proteus vulgaris* energisch gespalten und zersetzt; unter den Zersetzungsproducten finden sich mit grösster Wahrscheinlichkeit Histidin und Lysin. Weitere Versuche sind im Gange. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 30, 487.) *ω*

Die Lecithane; ihre Function im Leben der Zelle.

Von Waldemar Koch.

Den Namen „Lecithane“ schlägt Verf. vor für alle jene phosphorhaltigen Verbindungen, die aus dem Thierkörper, namentlich aus dem Gehirn gewonnen werden, und hält diesen Namen als Gruppennamen für vortheilhafter als die von Thudichum vorgeschlagene Bezeichnung jener Körper als „Phosphatide“. Lecithane sind demnach Substanzen, welche in ihrer Molekel Phosphorsäure, Fettsäuren, Stickstoff und in den meisten Fällen Glycerin enthalten. Die ganz allgemeine Verbreitung der Lecithane in allen lebenden Geweben spricht für ihre Wichtigkeit im Leben der Zelle. Verf. hat nun ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten etwas eingehender studirt. Mit Wasser geben die Lecithane mehr oder weniger vollkommene Emulsionen. Eine Emulsion des Gehirnlecithins beispielsweise wurde auf ihr Verhalten gegen Elektrolyte geprüft, aus dem geschlossen werden darf, dass die Fällung des Lecithins durch bivalente Kationen eine physikalische Erscheinung wahrscheinlich elektrischer Natur ist. Die Fällung dieser Emulsion durch bivalente Kationen wird durch einwerthige und dreiwertige Kationen, soweit bisher erforscht ist, verhindert, und diese Beobachtung kann eine Erklärung der Umsetzungen liefern, die durch Elektrolyte in der lebenden Zelle zu Stande kommen. Aus der chemischen Untersuchung hebt Verf. als neuen Befund hervor, dass Kephalin nur in der lebenden Zelle gefunden wird und ein Zwischenproduct bei dem Metabolismus des Lecithins sein kann. Für die quantitative Bestimmung von Lecithin und Kephalin giebt Verf. eine genaue Methode an. (Aus The Decennial Publications der University of Chicago 1902, Bd. X.) *γ*

Zur Kenntniss der Autolyse des Fischfleisches.

Von Sigval Schmidt-Nielsen.

Durch genaue Untersuchungen des Reifungsvorganges beim Pökeln von Heringen hat Verf. festgestellt, dass die Fischmuskeln ebenso wie die Säugethiermuskeln Enzyme enthalten, welche nach dem Tode, und zwar in mit Kochsalz gesättigter Flüssigkeit, eine Reihe von chemischen Veränderungen, vorwiegend Spaltungen bewirken, die zusammen den Reifungsvorgang darstellen. Nur bei den fetten Fischarten kann man von einem solchen Vorgange im eigentlichen Sinne sprechen, während bei den mageren die Autodigestion wesentlich anders verläuft. Die vor-

liegende Untersuchung erstreckte sich auf die Heringslake, sowie auf das Heringsfleisch. Die Lake ist getrübt durch ein fein vertheiltes Sediment, hauptsächlich aus gefälltem, zum Theil coagulirtem Muskeleiweiss bestehend. Aeltere Proben lassen sich völlig klar filtriren. Die Lösung enthält ausser Kochsalz in erheblicher Menge Phosphorsäure (1,6 bis 2,1 Prom.), wahrscheinlich in organischer Bindung. Der Stickstoffgehalt der Lake nimmt anfangs von Tag zu Tag, dann langsamer zu und steigt innerhalb einiger Monate auf etwa 5 Prom.; nur ein geringer Theil davon ist in Form von coagulirtem Eiweiss vorhanden; daneben fanden sich Xanthinbasen, Amine, Amide, Mono- und Diaminosäuren. Im Auszuge frischer Heringe finden sich Xanthinbasen gar nicht oder nur in Spuren und keine Aminosäuren. Diese Producte werden also erst beim Reifungsprocesse gebildet. Innerhalb des Heringsfleisches, das stets bakterienfrei gefunden wurde, geht eine Veränderung des Fettes vor sich, das steigende Säure- und Acetylzahl bei sinkender Jodzahl aufweist, also anscheinend eine Umwandlung ungesättigter Fettsäuren in Oxyfettsäuren. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 266.) *sp*

Ueber die Säureeigenschaften und das Moleculargewicht des Caseins und seine Spaltung beim Trocknen.

Von E. Laqueur und O. Sackur.

Reines Kuhcasein besitzt keine messbare Löslichkeit in reinem Wasser bei Zimmertemperatur. Das Basenbindungsvermögen wurde unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein bestimmt und ergab für bei 100° getrocknete Substanz unabhängig von der Concentration im Mittel 8,81 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge für 1 g. Danach ist das Aequivalentgewicht = 1135. Die Frage nach dem Moleculargewichte suchten die Verf. durch Bestimmung der Leitfähigkeit neutraler Natriumsalzlösung zu bestimmen. Es ergab sich daraus, dass Casein mindestens eine vierbasische Säure, möglicherweise aber auch 5- oder 6-basisch ist. Aehnliche Resultate lieferten Caseinammoniumlösungen. Danach ergibt sich das Moleculargewicht zu 4540, 5675 oder 6810, während Blum, Vaubel und Hedin aus den Spaltungsproducten etwa 6600 berechneten. Caseinnatrium ist zwar Elektrolyt, vermag aber nicht durch Pergament zu diffundiren. Die Lösungen sind stark hydrolytisch gespalten und haben eine ausserordentlich grosse innere Reibung, die durch Zusatz von Chlornatrium vermindert, durch Vermehrung der Hydroxyl-Ionen bis zu einem Maximum vermehrt wird. Durch Trocknen bei 100° wird das Casein gespalten in einen Körper, der in verdünnten Laugen unlöslich ist und sich bei Behandlung damit gallertartig abscheidet, und in einen alkalilöslichen Körper. Der erstere dürfte ein Alkalalbuminat sein, der letztere, dem Casein sehr ähnlich, ist wahrscheinlich nicht einheitlich, vom Casein aber in physikalisch-chemischer Hinsicht verschieden. Dieses sogen. Isocasein hat nach Hofmeister's Bezeichnungweise die obere Fällungsgrenze gegen Ammoniumsulfat 4,0 ccm, während diese für Casein 3,4—3,6 ccm ist. Das Basenbindungsvermögen entspricht für 1 g getrockneter Substanz im Mittel 10,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge. Die neutralen Lösungen sind nicht, wie die des Caseins, opalescent, sondern klar, aber gelb gefärbt, wahrscheinlich also sehr wenig hydrolytisch gespalten, daher auch gegen Lackmus neutral. Auch die Isocaseinsalze vermögen nicht durch Pergament zu diffundiren. Die innere Reibung ist noch höher als bei den Caseinsalzen. Isocasein giebt dieselben Reactionen wie Casein, ist aber durch Lab schwerer, vielleicht bei völliger Abwesenheit von Casein gar nicht fällbar. Der Stickstoffgehalt ist höher als beim Casein, der Schwefelgehalt ebenfalls, der Phosphorgehalt niedriger (*danach ist die Bezeichnung „Isocasein“ nicht sehr glücklich. D. Ref.*) Das bei Behandlung mit Natronlauge aus erhitztem Casein entstehende unlösliche Product, Natriumcaseid genannt, ist an N, S und P ärmer als Casein und Isocasein. Ziegen- und Frauencasein erleiden bei der gleichen Behandlung eine anscheinend ähnliche Spaltung wie Kuhcasein. Die Verf. glauben auf Grund ihrer Befunde den physikalisch-chemischen Methoden eine besondere Rolle für die Untersuchung der Eiweisskörper zuschreiben zu sollen, vergessen dabei aber, dass gerade die Caseine unter den Eiweisskörpern eine Sonderstellung einnehmen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 193.) *sp*

Untersuchung des russischen Tabaks und des Cigarettenrauches.

Von J. J. Pontag.

Die Untersuchung erstreckte sich auf 4 Sorten: Machorka (ordinäre Sorte Blattabak) und gelben geschnittenen Cigaretten Tabak in 3 Qualitäten. Stickstoff wurde gefunden 2,01—4,00 Proc., wobei die Machorka stets über 3 Proc. hatte, während die anderen Sorten 3 Proc. nur selten erreichten, woraus der Schluss gezogen werden muss, dass die ordinären Tabake mehr Eiweisskörper enthalten, als die feineren. Die Nicotinnmenge betrug 0,44—4,10 Proc., im Mittel 2 Proc. Die Stärke des Tabaks ist direct proportional dem Nicottingehalte. Als schwache Tabake bezeichnete Sorten enthielten 1,76 Proc., als mittlere 2,10 Proc., als starke 2,32 Proc. Ammoniak wurde 0,07—0,61 Proc. gefunden. Den grössten Ammoniakgehalt hatte die Machorka, sonst ist das Ammoniak in besseren Sorten weniger vorhanden und direct proportional der Nicotinnmenge. Salpetersäure (als N_2O_5) betrug 0,11—1,87 Proc. Obgleich die Machorka den grössten Gehalt hatte, brennt sie schlechter als die übrigen Sorten, so dass die Salpetersäure auf den Brand des Tabaks von unwesentlichem Einfluss ist. Viel Salpetersäure enthaltende Tabake

brennen sehr ungleichmässig. Die Machorka hat den grössten Gehalt an Chloriden, wodurch die Producte der trockenen Destillation grösser werden und die Zersetzung des Nicotins beim Rauchen geringer wird, da der grosse Chloridgehalt den Brand des Tabaks verschlechtert. In Aether lösliche Substanzen wurden 2,78—9,77 Proc. gefunden. Die besten Sorten enthielten am meisten, daher ist ihr Rauch wohlriechender als bei der Machorka. Die Menge der wasserlöslichen Substanzen schwankte bei der Machorka zwischen 45—53 Proc., bei den besseren Sorten zwischen 46—56 Proc. Die Menge der Asche betrug bei der Machorka 26,91 Proc., bei den drei besseren Sorten 20,76, 18,09 und 16,23 Proc. Daher verbessert der hohe Aschengehalt den Brand des Tabaks nicht. — Beim Rauchen von Cigaretten Tabak werden 30 Proc. des Nicotins zerstört, der Rest geht in den Rauch über, und seine Menge hängt von der Länge des Mundstückes ab, je länger dasselbe, desto weniger Nicotin ist im Rauche. Die Menge der Pyridinbasen steht zu der Nicotinnmenge im Rauche im Verhältniss von 1:8. Beim Verrauchen von 100 g Tabak wurden 0,008 g Blausäure gefunden. 1 g Tabak giebt 41 ccm Kohlenoxyd. In einer Cigarette sind im Durchschnitt 0,5 g Tabak enthalten, wovon 0,45 g wirklich verraucht werden. Bei einem Consum von 20 Cigaretten täglich, gleich 10 g Tabak, und bei der Annahme von 2 Proc. Nicotin sind im gesammten Rauchquantum vorhanden: 0,09 g Nicotin, 0,011 g Pyridinbasen, 0,032 g Ammoniak, 0,0006 g Blausäure, 369 ccm Kohlenoxyd. Würden diese Stoffe vom Körper total aufgenommen, so müssten sie bereits tödtliche Vergiftungen erzeugen. Die mittlere Zusammensetzung der untersuchten Tabake betrug:

	Fenchig- keit	Stickstoff	Nicotin	NH ₃	N ₂ O ₅	Cl	Aetherlös- Substanzen	Wasser- lösliche Substanzen	Asche
Machorka	4,96	3,44	1,91	0,35	1,07	1,18	4,19	47,90	26,91
25 Muster Cigaretten Tabak, I. Sorte	5,31	2,53	1,96	0,21	0,19	0,30	7,03	54,86	16,23
25 " " II. "	4,76	2,83	2,04	0,25	0,31	0,28	6,43	53,31	18,09
4 " " III. "	4,04	2,98	2,13	0,32	0,37	0,36	6,52	49,60	20,76

(Dissertation Dorpat 1902.)

Mittheilungen über neue Experimente mit Dormiol.

Von Eugen Baroch.

Beim Kaninchen führen 6 g Dormiol pro kg, per rectum beigebracht, in 30—40 Minuten den Tod herbei, auch 3 g wirken noch sicher letal. Aber fast das Doppelte dieser Dosis wirkt erst nach sehr viel längerer Zeit tödtlich, wenn subcutane Injectionen von Camphorspiritus gegeben werden. Ziegenböcke konnten mit Dormiol nicht zum Schlafe gebracht werden, während es auf Menschen, Hunde, Kaninchen und Tauben prompt wirkt. Schliesslich wird über gute Wirkung bei einem Epileptiker berichtet. (Allgem. med. Central-Ztg. 1902. 71, 1175.) *sp*

Natur und Bedeutung der Pflanzenalkaloide. Von G. Clatriau. (Recueil de l'Institut botanique de l'Université de Bruxelles 1902. 5, 1.)

Ueber Wirkungen der Hämolyse im Organismus. Von R. Kraus und C. Sternberg. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 903.)

Weiteres über die Cerebrinotherapie der Epilepsie. Von M. Lion. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 905.)

Cerebrin bei Epileptikern. Von A. Eulenburg. (D. med. Wochenschrift 1902. 28, 907.)

Passirt Eiweiss die placentare Scheidewand? Von Alberto Ascoli. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 36, 498.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Zur Antisepsis in der Chirurgie und Geburtshilfe.

Von Meyer.

Verf. empfiehlt die Verwendung des durch trockene Destillation des sogen. Bienenkittharzes gewonnenen Oeles, des „Propolisins“. Dasselbe besitzt nach einem Gutachten von Aufrecht hohe antiseptische Kraft und keine Reizwirkung, im Gegentheil wirkt es schmerzstillend und reizmildernd. Um das Oel wasserlöslich zu machen, wurde es mit Vasogen verbunden. Das Propolisinvasogen lässt sich gut abwaschen, bildet aber eine gegen einfaches Benetzen hinreichend resistente Schicht auf der Haut. Es genügt daher für die Vornahme von Operationen, die Hände gründlich abzuseifen und dann ausgiebig mit dem Propolisinvasogen zu benetzen. (Allgem. med. Centralz. 1902. 71, 1199.) *sp*

Untersuchungen von Nährböden zur quantitativen Schätzung von Bakterien in Wasser und Abwässern.

Von Stephen De M. Gage und Earle B. Phelps.

Die Wirkung einer Aenderung im Zusatz von Pepton und Fleischbrühe zum Nährboden äussert sich bei Agar weniger als bei Gelatine. Etwas höhere Durchschnittswerte der Keimzahl als Agar oder Gelatine für sich gaben Nährböden, die mit einem Gemische aus 1 Th. Agar und 3 Th. Gelatine als Grundlage bereitet wurden. Sie hatten ausserdem den Vorzug, nicht durch Ausbreitungen getrübt zu werden, und das Schmelzen wurde gerade genug gehemmt, um am 4. Tage gute Zählungen zu gestatten. Trotzdem die Verflüssigung langsamer vor sich geht, scheinen die Eigenthümlichkeiten der Culturen der verschiedenen Arten gut ausgeprägt zu sein. Die grössere Schwierigkeit der Herstellungs-

weise wiegt aber die Vorzüge dieser Nährböden auf. In Bezug auf die Zusammensetzung ergab sich, dass bei einer Reduktion der Anzahl der üblichen Componenten allgemein Erhöhung der Keimzahl hervortritt. Die Beeinflussung ist aber für Nährböden mit Agargrundlage verschieden von der für solche mit Gelatinegrundlage. Bei dieser ist Fortlassen des Peptons am vorteilhaftesten, bei jener Ausschluss der Fleischbrühe. Den weitaus besten Nährboden ergibt Agar mit einer wässrigen Lösung von Nährstoff Heyden ohne jeden weiteren Zusatz. Die Maximalzahl wird damit erst nach dem 4. Tage erreicht, aber schon am 2. Tage sind die Ergebnisse besser als die mit den bisherigen besten Nährböden in 3 oder 4 Tagen erzielten. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 920.) *sp*

Beitrag zum tinctoriellen Verhalten des *Bact. pestis*.

Von E. Horniker.

Zur schnellen Diagnose des Pestbacillus dient neben der Bildung typischer Involutionen das Auftreten der Polfärbung. Um diese hervorzurufen, ist eine ganze Anzahl von Verfahren angegeben, denen meist gemeinsam ist, dass das Deckglaspräparat einer Vorbehandlung mit entfärbenden Substanzen, wie Essigsäure oder Alkohol, unterworfen wird, um bei der folgenden Behandlung mit Farbstoffen eine langsamere Aufnahme derselben zu bewirken. Dies lässt sich auch erreichen, wenn man die Wirkung von Alkohol und Farbstoff vereinigt, das Präparat mit alkoholischen Lösungen von Anilinfarbstoffen $1\frac{1}{2}$ —2 Min. behandelt. Als Farbstoff wird für Untersuchung von Blut besonders Gentianaviolett empfohlen; es erscheinen bei Behandlung mit dessen alkoholischer Lösung die rothen Blutkörperchen blaviolett, die Polenden der Pestbacillen in Folge der Metachromasie rötlich gefärbt, so dass selbst spärlich vorhandene Bacillen sofort auffallen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 926.) *sp*

Sauerstoffübertragende Körnchen in Milzbrandbacillen. Von A. Dietrich und G. Liebermeister. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 858.)

Die Morphologie der Blastomyceten im Organismus in Bezug auf die Antikörper des Blutes. Von Francesco Sanfelice. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 892.)

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden.

(II. Mittheilung.)

Von R. J. Meyer.

Im Anschluss an seine erste Mittheilung⁶⁾ über die von H. Behrens empfohlene Methode des Nachweises der Ceriterden mittels mikrochemischer Analyse der Succinate theilt Verf. noch einige neuere Beobachtungen mit, die geeignet sind, die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens noch wesentlich einzuschränken. Aus Versuchen des Verf. geht mit Sicherheit hervor, dass das Cersuccinat je nach den Bedingungen seiner Bildung in 2 verschiedenen Krystallausbildungen auftreten kann, und dass man aus dem Vorkommen der Rhomben im mikroskopischen Bilde desselben nicht auf die Gegenwart von Lanthan schliessen darf. Man kann häufig beobachten, wenn man den Verlauf der Krystallisation an einem Präparate längere Zeit verfolgt, wie in verdünnter Lösung die Büschel ganz allmählich in die Rhomboide übergehen, und auch der umgekehrte Fall scheint eintreten zu können. Aus den vom Verf. geschilderten Verhältnissen ergibt sich, dass Cer- und Lanthansuccinat isodimorph sind. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 113.) *d*

12. Technologie.

Ueber den Wärmedurchgang durch Heizflächen.

Von L. Austin.

Geht Wärme von einer festen Wand auf eine Flüssigkeit über, so entsteht an der Grenze beider Medien ein Uebergangswiderstand. Ist dieser auch nicht so gross wie der an der Grenze von Gas und fester Wand, so übertrifft er doch meistens den Wärmewiderstand der festen Körper und ist deshalb bei technischen Anlagen besonders zu berücksichtigen. Verf. hat diese Verhältnisse eingehender studirt und giebt als wesentlichste Ergebnisse die folgenden an: A. Wärmeübergang vom Metall zum Wasser. 1. Bei nicht umgerührtem, siedendem Wasser ist der Uebergangswiderstand je nach dem Siedezustand äquivalent 1,2 bis 2 cm Eisen. 2. Starkes Rühren vermindert diesen Widerstand auf etwa 0,75 cm Eisen. 3. Bei demselben Rührzustand scheint der Widerstand von der durchgehenden Wärmemenge unabhängig zu sein, d. h. die durchgehende Wärme ist dem Temperaturunterschiede einfach proportional. 4. Bei nicht siedendem Wasser, das nicht umgerührt wird, erreicht der Uebergangswiderstand höchstens 10 cm Eisen; Rühren bringt ihn auf weniger als 1 cm. 5. Für denselben Rührzustand wächst der Widerstand etwas mit Abnahme der Wassertemperatur. — B. Wärmeübergang vom Wasser zum Metall. 6. Wird das Wasser nicht umgerührt, so ist der Uebergangswiderstand bei gleichförmiger Siedebewegung unveränderlich und etwas grösser als bei umgekehrt gerichtetem Wärmestrome. 7. Wird das Wasser umgerührt, so ist der Uebergangswiderstand ebenfalls un-

veränderlich und derselbe wie bei umgekehrt gerichtetem Wärmestrome. — Nimmt man an, dass der Uebergangswiderstand zwischen Flüssigkeitsschicht und Metall von einer ruhenden, dem Metall anhaftenden Flüssigkeitsschicht herrührt, so müsste diese, da Eisen 100 mal besser leitet als Wasser, 0,1 mm Dicke haben. Man sollte erwarten, dass die Dicke dieser Schicht von der Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängen müsste. Doch ist kein merklicher Unterschied zwischen der sorgfältig gereinigten Wandung und der weniger reinen gefunden worden. Auch gab Wasser, welches Rost von dem Eisenkessel aufgenommen hatte, keinen Unterschied gegen frisch eingefülltes. Die Wirkung des Rührens scheint eine doppelte zu sein. Einmal wird die Flüssigkeit vollständig gemischt, so dass ihre Temperatur an allen Stellen ausgeglichen ist; dies geschieht auch schon durch eine mässige Siedebewegung. Sodann scheint das Umrühren die der Metallwand anhaftende Flüssigkeitsschicht wegzureissen oder ihre Dicke zu verkleinern. (Ztschr. Ver. d. Ingenieure 1902. 46, 1890.) *β*

Das Bicalciumsilicat im Portlandcemente.

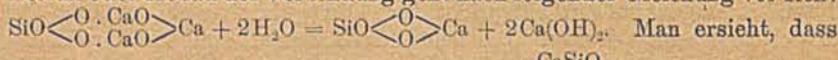
Von O. Rebuffat.

Entgegen Mittheilungen über die Constitution der Portlandcemente von anderer Seite⁷⁾, wo im Cementklinker zu gleicher Zeit Tricalciumsilicat, ein isomorphes Gemisch von Tricalcium- und Bicalciumsilicat, ein Calciumsilicat-aluminat und Calciumaluminat angenommen und behauptet wird, dass sich das Tricalciumsilicat bei der Hydratation in Bicalciumsilicat und Calciumhydrat und das Silicaluminat in Silicat und Aluminat theilt, während die anderen Verbindungen sich einfach hydratisiren und später das Bicalciumsilicat sich in Monocalciumsilicat und Calciumhydrat theilen soll, kommt Verf. auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultate, dass die Anwesenheit des Tricalciumsilicates eine blosse Hypothese ist; auch Le Chatelier sagt nicht, dass das von ihm durch Zersetzung von Kalkchlorid erhaltene Product wirklich das gesuchte Tricalciumsilicat sei. Auch führt Verf. aus, dass das Bicalciumsilicat sich nicht in Monocalciumsilicat und Calciumhydrat aufzulösen vermag. Wenn das möglich wäre, so würde der gleiche Zerfall durch die Wirkung von Zuckerlösung stattfinden, was aber nicht der Fall ist; ausserdem ist die Menge von Wasser, welche beim Hydratisiren von Portlandcemente gebunden wird, viel geringer als diejenige, welche nach Le Chatelier und Ljamin durch den Uebergang des Tricalciumsilicates zum Monosilicat nöthig ist. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 1579.) *τ*

Ueber das Tricalciumsilicat in der Constitution der Cemente.

Von Bernh. Kosmann.

Das vermeintliche Tricalciumsilicat ist als ein 2-basisches Metasilicat anzusehen, welches 2 Mol. Calciumoxyd in solcher Bindung enthält, dass mittels Aufnahme von Wasser letztere abgespalten werden können. Der Zerfall oder Abbau der Verbindung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Man ersieht, dass in dem hier construirten basischen Metasilicat $\frac{1}{2}\text{CaSiO}_3$ die beiden Molekeln $\frac{1}{2}\text{CaO}$

Aetzkalk gleichsam von dem Metasilicat ummantelt werden, so dass das letztere, sobald die Aetzkalkmolekeln aus der Verbindung heraustreten, noch das feste Gerüst für den weiteren Bestand des abbindenden Cementes bildet. Das aufgenommene Hydratwasser beträgt nach dieser Gleichung 13,63 Proc. Ferner darf die Frage, ob dem Cemente mittels Behandlung von Reagentien quantitativ oder annähernd quantitativ der Gehalt an freiem Calciumoxyd entzogen werden kann, für Ammoniumchlorid im positiven Sinne gelöst erscheinen. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Thonind.-Ztg.) *c*

Die Regeneration

von Schwefelsäure aus Abfällen der Naphtha-Industrie.

Von P. Ostrejko.

Die Abfallsäure wird in Baku zur Darstellung von Eisenvitriol, für die Le-Blanc-Soda und zur Regeneration verworthen. Zu allen drei Zwecken wird die Säure auf 32° Bé. verdünnt, wobei sich oben schwimmendes Harz absondert. Zur Regeneration wird die verdünnte Säure zwecks vollständigerer Abscheidung des Harzes anhaltend mittels Dampfschlangen erhitzt und dann in Bleipfannen concentrirt. Die Concentration wird so geführt, dass die Säure nicht ins Kochen geräth, weil sich sonst noch viel Harz abscheidet. Auf diese Weise wird eine Säure von 60° Bé. erhalten. Die weitere Verarbeitung geschieht derart, dass die Säure mit 2 Th. Kammersäure versetzt und das Gemisch wie gewöhnlich in Platinschalen weiter concentrirt wird, oder aber man verdünnt noch einmal mit Wasser und dampft bis 60° Bé. in Blei- und bis 65 $\frac{1}{2}$ —66° Bé. in Platinschalen ein. Je länger und energischer das Kochen vor sich geht, um so farbloser wird die Säure, weist natürlich aber Verluste durch Zersetzung zu schwefeliger Säure auf. Verf. schlägt daher vor, eine von ihm gefundene Kohle zum Entfärben vor der letzten Concentration anzuwenden, welche sehr energisch wirken soll. Gewöhnliche verdünnte Abfallsäure, mit 1 Proc. der Kohle gemischt oder über dieselbe filtrirt, soll eine farblose Säure geben, die nach der Concentration der gewöhnlichen Schwefelsäure vollständig gleich ist. (Chimik 1902. 2, 871.) *a*

⁷⁾ A. Mayer, Thonind.-Ztg. 1901. 25, 1201, 1239.

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 348.