

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 6. Juni 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 45.)

No. 10. Jahrgang XXVII.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: 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.

### Über die Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure.

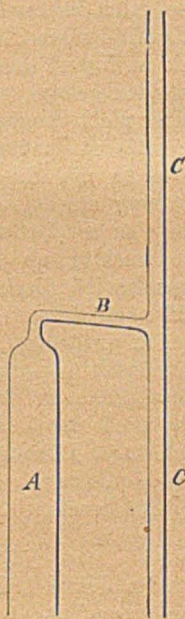
Von Rudolf Woy.

Die bisher vorliegenden Literaturangaben lauten meist dahin, daß Salpetersäure Aluminium gar nicht oder nur sehr wenig angreift. Verf. hat nun demgegenüber durch eine ganze Reihe von Versuchen festgestellt, daß Aluminiumblech in der Reinheit, wie es für technische Zwecke zur Verwendung kommt, in Salpetersäure in bemerkenswertem Grade löslich ist. Bei Zimmertemperatur entspricht die Löslichkeit annähernd der Konzentration der Salpetersäure und der Länge der Einwirkung. Der entwickelte Wasserstoff wird zur Reduktion der Salpetersäure verwendet. Die anfangs ammoniakfreie Säure wurde mit der Länge der Einwirkung immer ammoniakhaltiger. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 158.)  $\beta$

### Zur Synthese des Wassers durch Verbrennung.

Von Nic. Teclu.

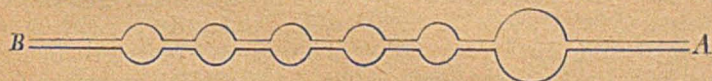
Um Wasser durch Verbrennung zu bilden, bedient sich Verf. folgenden Apparates: *A* ist eine Glasröhre von 40 cm Länge und 5,5 cm Weite, deren unteres Ende offen ist; das obere verengt sich dagegen bis auf 1,5 cm im Durchmesser, in welcher Stärke es eine Länge von 5 cm erreicht. Dieses Glasrohr *B* biegt sich dann unter einem Winkel von etwas über 90°, setzt sich dann in einer Länge von 20 cm fort, um in das ebenso weite Glasrohr *C* zu münden, das an beiden Enden offen ist und eine Länge von 145 cm besitzt. Die Glasröhre *B* verbindet demnach die Glasröhren *A* und *C*, die zueinander in paralleler Richtung stehen. Nachdem dieser Apparat mittels eines entsprechenden Stativs durch Einklemmen der Glasröhre *B* derart befestigt ist, daß die Öffnung der weiteren Röhre nach unten zu stehen kommt und die Röhren eine senkrechte Stellung erlangen, führt man, etwa 2—3 cm hoch, durch das untere Ende der Glasröhre *A* irgend eine Flamme ein; es beschlägt sich in diesem Falle zunächst die Innenseite der Glasröhre *A* mit Wasser, welches durch die zunehmende Wärme der Glaswandung wieder verdunstet. Der Wasserdampf gelangt sodann in die Glasröhre *B*, wo er sich teilweise kondensiert; die größere Menge desselben tritt in die Glasröhre *C*, in welcher nach etwa 3 Min. die ersten Wassertropfen sichtbar werden. Soll unmittelbar Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt werden, dann leitet man den getrockneten Wasserstoff durch ein Pfeifentörchen, welches durch die Bohrung eines Kautschukstopfens gesteckt ist, der die untere Öffnung der Glasröhre *A* verschließt. Eine zweite Röhre aus Glas für die Zufuhr des trockenen Sauerstoffs geht durch die zweite Öffnung des Kautschukstopfens. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 426.)  $\delta$



### Zur Darstellung des festen Kohlendioxyds.

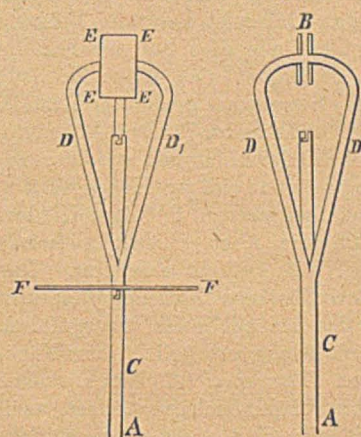
Von Nic. Teclu.

Für Vorlesungsversuche empfiehlt Verf. folgenden Apparat, um die Entstehung fester Kohlensäure zu zeigen: Die Vorrichtung besteht aus einer Glasröhre *AB*, welche 114 cm lang und 12 mm weit ist; sie wird



durch 6 Glaskugeln in Abständen von je 6 cm unterbrochen. Die kleinen Glaskugeln haben einen Durchmesser von 6 cm, während der Durchmesser der großen Glaskugel 14 cm beträgt; die Endansatzröhren sind endlich 20 cm lang. Man setzt den Apparat in Tätigkeit, indem man das Ausflusrohr des Kohlendioxydbehälters in die Glasröhre bei *A* einführt und ersteres öffnet, worauf sich die Kugeln, insbesondere die große, rasch mit festem Kohlendioxyd zu füllen beginnen. Das erhaltene feste Kohlendioxyd verdunstet in den Kugeln nur sehr langsam. — Zur Darstellung

größerer Mengen von festem Kohlendioxyd, welche dem Apparate bequem entnommen werden können, dient folgende Einrichtung: Sie besteht im



wesentlichen aus der Messingröhre *C*, die sich in zwei Arme *D* und *D*<sub>1</sub> teilt. Letztere sind derart gebogen, daß ihre mit gleich großen, kreisrunden Scheiben versehenen Mündungen bei *B* genau gegeneinander gerichtet sind. Wird die Röhre in horizontaler Lage durch ein entsprechendes Stativ befestigt und das flüssige Kohlendioxyd bei *A* eintreten gelassen, so teilt sich der Strahl, und die einzelnen Teile desselben strömen direkt gegeneinander, wodurch sehr ausgiebige Mengen festen Kohlendioxyds erhalten werden, dessen Ausbeute durch Anbringen des Reifes *E* um die Mündungen bei *B* nur noch gesteigert wird. Das Ansammeln der

erstarreten Verbindung erfolgt in einem Zylindergefäß aus Glas, welches in horizontaler Lage auf einem Stativ ruht und über die Messingröhre bis zur Abzweigstelle geschoben wird, wo sich eine Siebscheibe *F* in vertikaler Lage angebracht befindet, um das Zylindergefäß abzuschließen. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 423.)  $\delta$

### Anwendung höherwertiger Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber.

Von Ludwik Garbowski.

Bezugnehmend auf die von Henrich<sup>1)</sup> angegebene Methode zur Herstellung kolloidaler Metallösungen mittels 2- und 3-wertiger Phenole berichtet Verf. über seine Versuche, welche sich auf das Verhalten der Salzlösungen von Gold, Platin und Silber gegen verschiedene organische Verbindungen bezogen. Was die allgemeinen Schlüsse hieraus anbetrifft, so tritt vor allem ein verschiedenes Kolloidbildungsvermögen der genannten Metalle hervor: Goldchlorid gibt meist augenblicklich, und zwar schon in einer Verdünnung von 0,0001-Normallösung, die bekannten, tief rot gefärbten Lösungen; auch Platinchlorid vermag charakteristisch gefärbte Sollösungen ziemlich rasch zu bilden, während bei Silber die Reaktion meist langsamer stattfindet und zuweilen dazu ein höherer Konzentrationsgrad erforderlich ist. Die Wärme wirkt allgemein beschleunigend. Betreffs der von Henrich gemachten Beobachtung über die Abhängigkeit der reduzierenden Eigenschaft der Phenole von der Anzahl der Hydroxylgruppen und von ihrer Stellung läßt sich zugeben, daß diese Abhängigkeit jedenfalls mehr in erster als in zweiter Hinsicht zu Tage tritt, so daß Phloroglucin (3 OH-Gruppen in meta-Stellung) viel aktiver ist als Brenzkatechin (2 OH in ortho-Stellung). Eine Carboxylgruppe schwächt zwar die reduzierende Eigenschaft eines Phenols, hebt sie aber nicht auf, wobei zwischen den verschiedenen Phenolsäuren eine analoge Reihenfolge wie zwischen den Phenolen sich einstellt. Den Aldehyden der Fettreihe scheint die Eigenschaft, vorübergehende, zuweilen auch beständigere Sollösungen zu geben, gemeinschaftlich zu sein. Mit steigendem Molekulargewichte nimmt ihr Wirkungsvermögen, wie es ja auch vorauszusehen war, ab. Die Methoxylgruppe schwächt die Wirkung eines Phenols wie die eines Aldehydes. Die Untersuchung erstreckte sich auf Phenole (Phenol, Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin), Phenolsäuren (Salicylsäure, Protokatechusäure, Gallussäure, Tannin, Chinasäure), Aldehyde und Phenolaldehyde (Acet-, Propyl- und Valeraldehyd, Benzaldehyd, Vanillin und Guajakol). (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1215.)  $\beta$

Modifikation des Landsbergerschen Apparates für Molekulargewichtsbestimmung. Von A. Lehner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1105.)

Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässrige Lösungen. Von Louis Kahlenberg. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 380.)

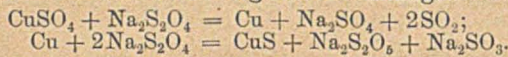
<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 94; D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 609.

## 2. Anorganische Chemie.

### Über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze.

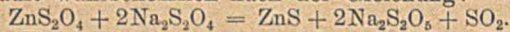
Von O. Brunck.

1. Kupfer. Die Reaktion zwischen Natriumhydrosulfit und Kupfervitriol wird am einfachsten durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Kupferchlorid wird durch Natriumhydrosulfit zuerst vollständig zum Chlorür reduziert, das als weißer Niederschlag zur Abscheidung gelangt; erst durch einen Überschuß des Reduktionsmittels findet langsam Umwandlung zu metallischem Kupfer statt. Eine ammoniakalische Kupferlösung wird bekanntlich durch Natriumhydrosulfit entfärbt, eine Reaktion, die ja zur Bestimmung des Wirkungswertes letzterer Substanz dient. Die Ausfällung des Kupfers erfolgt quantitativ in neutraler wie in saurer Lösung. Da Eisen, Zink, Nickel und Kobalt aus saurer Lösung durch Natriumhydrosulfit nicht gefällt werden, das Zink auch keinerlei Neigung zeigt, in den Kupferniederschlag einzugehen, wie dies bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff der Fall ist, so eignet sich diese Methode besonders zur Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart genannter Metalle.

2. Silber. Natriumhydrosulfit ruft in nicht allzu verdünnten Lösungen von Silbersalzen sofort einen schwarzgrauen Niederschlag von metallischem Silber hervor. 3. Gold. In Goldlösungen von einiger Konzentration entsteht durch Natriumhydrosulfit sofort ein schwarzer, flockiger Niederschlag von reduziertem Metall, während die über diesem stehende Flüssigkeit von fein suspendiertem Metall blau gefärbt erscheint. Das gebildete Goldhydrosol wird durch überschüssiges Natriumhydrosulfit gerade wie durch jedes andere Salz in das unlösliche Gel übergeführt. Die intensive Färbung der kolloidalen Goldlösung ermöglicht den Nachweis von Gold selbst in sehr verdünnten Lösungen. 4. Zink. Eine neutrale Zinklösung wird durch Natriumhydrosulfit nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen. Versetzt man jedoch eine nicht zu verdünnte Lösung von Zinkvitriol mit überschüssigem Natriumhydrosulfit und kocht, so entsteht ein dichter, weißer Niederschlag von Schwefelzink. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Ebenso wird Zink aus essigsaurer Lösung beim Erhitzen gefällt. 5. Cadmium. Fügt man zu einer neutralen verdünnten Lösung von Cadmiumsulfat Natriumhydrosulfit, so ist keine Veränderung zu bemerken. Wendet man aber beide Substanzen in Form nicht zu verdünnter Lösungen an, so entsteht nach wenigen Augenblicken ein weißer, krystalliner Niederschlag, der eine Verbindung aus 2 Mol. Cadmiumhydrosulfit und 1 Mol. Natriumhydrosulfit,  $2\text{CdS}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , darstellt. Gibt man jedoch Natriumhydrosulfit zu einer schwach angesäuerten Lösung von Cadmiumsulfat, so scheidet sich Cadmiumsulfid ab, gerade wie beim Ansäuern einer neutralen, mit Natriumhydrosulfit versetzten Cadmiumlösung. 6. Quecksilber. Quecksilbersalze werden durch Natriumhydrosulfit in neutraler, wie in saurer Lösung zu metallischem Quecksilber reduziert. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der das metallische Quecksilber durch überschüssiges Natriumhydrosulfit in Quecksilbersulfid verwandelt wird. Die Abscheidung des Quecksilbers erfolgt quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Gegenwart freier Säure. (*Lieb. Ann. Chem.* 1903. 327, 240.)  $\delta$

### Über Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze. (I. Mitteilung.)

Von Fritz Ephraim.

Von den Vanadindoppelfluoriden ausgehend, hat Verf. folgendes Gesetz aufgestellt: Die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze ist abhängig von dem Atomgewicht, also wohl von der räumlichen Größe der Atome, aus welchen sich die Doppelsalzmolekel zusammensetzt, und zwar erkennt man deutlich den Einfluß der Atomgröße 1. des positiveren, 2. des negativeren Metalles, 3. des Halogens. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wird zunächst für die Doppelverbindungen des Vanadinesquifluorides,  $\text{V}_2\text{F}_6$ , erörtert: Durch Zugabe überschüssigen Metallfluorids zu einer Lösung von  $\text{V}_2\text{F}_6$  erhält man unter allen Umständen nur die folgenden Doppelsalze und niemals solche mit einem höheren Gehalte an Alkalifluorid: I.  $\text{V}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{F}$ ; II.  $\text{V}_2\text{F}_6 \cdot 5\text{NaF}$ ; III.  $\text{V}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KF}$ . Die entsprechenden Schwermetallverbindungen haben die dem Kaliumsalz analoge Formel. Ammonium, mit dem kleinen Molekulargewichte 18, tritt also 6 mal, Natrium, mit dem etwas größeren Atomgewichte 23, nur 5 mal, Kalium, sowie die Schwermetalle mit noch höherem Atomgewichte nur 4 mal an die Zentralmolekel  $\text{V}_2\text{F}_6$  heran. Alle Bemühungen, ein Natriumdoppelsalz mit 6, sowie ein Kalium- oder Schwermetaldoppelsalz mit 6 oder auch nur mit 5 Mol. Metallfluorid darzustellen, sind vergeblich. Bei diesen Salzen wächst also die Zahl der positiven Metallhalogenmolekeln, welche an das negative Metallhalogen herantreten, mit der Abnahme des Atomgewichtes des positiven Metalles. Dieses Gesetz gilt für alle Halogendoppelverbindungen. — Verf. weist noch auf eine andere Gesetzmäßigkeit hin, daß nämlich die Menge der direkt an Metall gebundenen Wassermolekeln abhängig ist von der Größe des Atomgewichtes des positiven Metalles. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1177.)  $\beta$

## Über einige Vanadium-Reaktionen.

Von C. A. Mitchell.

Wenn eine 1-proz. Oxalsäurelösung mit einer Ammoniummetavanadatlösung von derselben Stärke gemischt wird, so wird die Flüssigkeit hellgelb und durch Erhitzen rasch zu einer glänzend blauen Lösung reduziert, welche beim Konzentrieren blaue Krystalle absetzt, die aller Wahrscheinlichkeit nach aus Hypovanadinoxalat bestehen, einer Verbindung des Oxydes  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Die Reduktion wird auch durch Weinsäure, Zitronensäure und in viel kleinerem Maße durch Äpfelsäure hervorgerufen, indem in jedem Falle gleiche blaue Färbungen entstehen. Wenn eine Lösung von Ammoniummetavanadat zuerst mit einer gewöhnlichen salzsauren Lösung von Wasserstoffsperoxyd behandelt wird und danach ein paar Tropfen einer Oxalsäurelösung hinzugesetzt werden, so stellt sich unmittelbar eine rubinrote Färbung ein. Offenbar oxydiert bei dieser Reaktion das Wasserstoffsperoxyd das Metavanadat zu einem höheren Vanadate, und nach dem Zusatze der Oxalsäure findet sodann Reduktion statt unter Bildung von Vanadinsalzen (Verbindungen des Vanadiumpentoxydes  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), welche eine rote Farbe besitzen. Diese rote Lösung kann auch erzeugt werden, indem man zuerst die blaue Reduktionsverbindung durch Oxalsäure sich bilden läßt und danach diese mit Wassersperoxyd oxydiert. Bei Abwesenheit von anorganischen Reduktionsmitteln, wie Schwefeldioxyd, läßt sich diese Reaktion als Prüfung auf Oxalsäure anwenden. Mit Bernsteinsäure und Phthalsäure kann die Bildung der roten Reduktionsverbindung nur hervorgebracht werden, indem man eine heiße gesättigte Lösung der Säuren benutzt. Diese Reaktion kann auch Verwendung finden zur Unterscheidung zwischen Chromaten und Vanadaten. (*The Analyst* 1903. 28, 146.)  $\gamma$

### Abnorme Verbindungen des Nickels.

Von K. A. Hofmann und F. Höchtlen.

Löst man 5 g Nickelsulfat in 20 ccm Wasser, setzt in der Kälte eine Lösung von 2,5 g reinem Cyankalium in 10 ccm Wasser und dann 20 ccm konzentriertes Ammoniak zu und saugt nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Verweilen in der Eiskälte über Glaswolle ab, so erhält man eine klare, im auffallenden Lichte grüne, im durchfallenden rote Flüssigkeit, die sich nach mehreren Tagen stahlblau färbt und bläuliche, treppenartig aufeinander gelagerte Krystallblättchen abscheidet. Diese bestehen aus dem bisher nicht dargestellten krystallisierten Nickelcyanür,  $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Versetzt man aber, bevor dieses ausfällt, die frisch bereitete Lösung so lange mit 60-proz. Essigsäure, bis eine eben bleibende schwache Trübung erscheint, gibt dann Benzol hinzu und schüttelt einige Minuten lang, so sondert sich alsbald ein pulveriger, schwach bläulich weißer Niederschlag ab von der Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Das Benzol wird hierin von dem Molekelteil  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$  festgehalten und muß nach dessen Zerstörung frei werden, kann aber auch durch Ammoniak verdrängt und durch andere (zyklische) Molekeln ersetzt werden. Ammoniak in konzentrierter Lösung liefert allmählich eine blauviolette Flüssigkeit, in der Benzoltröpfchen herumschwimmen, und die wahrscheinlich die Verbindung  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2$  enthält. Das Benzol kann auch durch Phenol oder Anilin ersetzt werden, trotzdem diese wesentlich verschiedenen chemischen Charakter tragen; die beiden Verbindungen werden beschrieben. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1149.)  $\beta$

### Das Platin.

Im Jahre 1888 war der Preis von 1 kg Platin etwa 390 M, 1900 war er auf 2000 M gestiegen und wird bald den des Goldes erreicht haben. Gegenwärtig beläuft sich die jährliche Produktion auf kaum 6000 kg, während 7500 kg verbraucht werden. Wenn auch noch der sich so ergebende Ausfall durch Aufarbeitung außer Gebrauch gesetzter Apparate gedeckt werden kann, so ist der Zeitpunkt nicht mehr fern, wo dieses Aushilfsmittel versagen wird. (*Gaz. Electr.* 1903. 25, 438.)  $d$

### Monomethylzinnverbindungen.

Von P. Pfeiffer und R. Lehnardt.

Setzt man zu einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Zinnhydroxydul Jodmethyl, leitet, nachdem das Reaktionsprodukt etwa einen Tag gestanden hat, Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein und vertreibt dann den Alkohol durch Erwärmen der Flüssigkeit, so fällt ein weißes Pulver aus, welches fast aus der reinen Säure  $\text{CH}_3 \cdot \text{SnOOH}$ , Methylstannonsäure, besteht. Diese ist als Methylsubstitutionsprodukt der tautomeren Nebenform des Zinnhydroxyduls,  $\text{H} \cdot \text{SnOOH}$ , aufzufassen, welcher Körper sich in betreff der Methylierung direkt mit der schwefligen und arsenigen Säure vergleichen läßt. Die Methylstannonsäure ist ein weißes, amorphes, geruchloses, unschmelzbares Pulver und schließt sich in dieser Beziehung eng an die Alkylsiliconsäuren,  $\text{R} \cdot \text{SiOOH}$ , von Ladenburg an. Die Methylstannonsäure gehört zu den amphoterer Substanzen, während die Alkylsiliconsäuren reine Säuren sind, allerdings viel schwächer als die Carbonsäuren. Erwärmt man die alkalische Lösung der Methylstannonsäure etwa 1 Std. lang auf dem Wasserbade und leitet dann Kohlendioxyd ein, so besteht das ausgefällte weiße Pulver in der Hauptsache aus Dimethylzinnoxyd:  $2\text{CH}_3 \cdot \text{SnOOK} = (\text{CH}_3)_2\text{SnO} + \text{SnO}_3\text{K}$ . Durch Einwirkung von Jod- bzw. Bromwasserstoffsäure auf Methylstannonsäure

entsteht das Monomethylzinnjodid,  $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3$ , ein schwach gelb gefärbter Körper vom Schmp.  $86,5^\circ$ , bezw. Monomethylzinnbromid,  $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ , weiße, seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt  $53^\circ$ . (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1054.)  $\beta$

### Thiocarbonate von Schwermetallen.

Von K. A. Hofmann und F. Höchtlen.

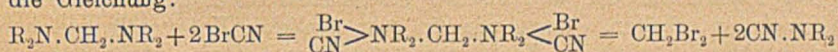
Werden 20 g Kupferchlorür in der eben nötigen Menge rauchender Salzsäure gelöst, dann unter Eiskühlung mit 500 cem konz. Ammoniaks vermischt und darauf bei  $0^\circ$  mit 55 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so scheiden sich nach 6-tägigem, ruhigem Verweilen in der Kälte ( $0^\circ$ ) lebhaft grün glänzende, trapezoide Täfelchen einer Verbindung von der Formel  $\text{CS}_3\text{CuNH}_4$ , Ammoniumcuprosalz der Trithiokohlensäure, ab. Auf analogem Wege gelang es, das entsprechende Kaliumsalz,  $\text{CS}_3\text{CuK}$ , zu erhalten. Werden weiter 4 g der grünen Krystalle  $\text{CS}_3\text{CuNH}_4$  in der Eiskälte durch 5 g reines Cyankalium und 40 g Wasser gelöst und das prachtvoll korallenrote Filtrat mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte metallisch grün glänzende, blutrot durchsichtige, rhombische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{CS}_3\text{Cu}_2 \cdot 2\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O}$  ab; diesem Cyankaliumsalz liegt also das Cuprothiocarbonat  $\text{CS}_3\text{Cu}_2$  zu Grunde. Die Thiocarbonate des Kupfers sind nach den mitgeteilten Versuchen verhältnismäßig beständig und vertragen auch einen Umsatz mit wässrig gelösten Reagentien, ohne dabei, wie man hätte vermuten können, sogleich zu Schwefelkupfer abgebaut zu werden. — Weiter werden noch die neuerdings dargestellten Natrium- bzw. Kaliumbisulfidderivate des schon früher erwähnten, ebenfalls ziemlich beständigen Kobaltthiocarbonates,  $\text{C}_2\text{S}_7\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6$ , beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1146.)  $\beta$

## 3. Organische Chemie.

### Die Einwirkung von Bromcyan auf Methylenbasen.

Von J. v. Braun und E. Röver.

Zur Untersuchung wurden die vier Methylenbasen benutzt, die man aus Dimethylamin, Dipropylamin, Piperidin und Dibenzylamin einerseits und Formaldehyd andererseits erhält, nämlich Tetramethylmethylen-diamin  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , Tetrapropylmethylen-diamin  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ , Dipiperidylmethylen-diamin  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2]_2$  und Tetrabenzylmethylen-diamin  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ . Diese Körper reagieren außerordentlich lebhaft mit Bromcyan und werden von diesem in der Weise angegriffen, daß die Methylengruppe  $\text{CH}_2$  herausgespalten wird, die beiden Alkyle R mit dem Stickstoff verbunden bleiben. Die Reaktion, die sich wohl durch die Gleichung:



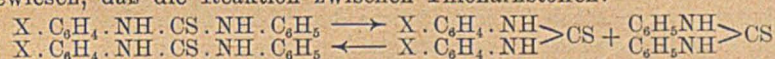
wiedergeben läßt, führt direkt zur Bildung der Cyanide sekundärer Basen; das höchstwahrscheinlich primär gebildete Methylenbromid greift dann unverbrauchtes tertiäres Diamin an unter Bildung von quartären Verbindungen, denen vielleicht die Formel  $\begin{array}{c} \text{NR}_2 \cdot \text{Br} \\ \text{CH}_2 \\ \text{NR}_2 \cdot \text{Br} \end{array}$  zukommt. Diese

in Äther unlöslichen Verbindungen zersetzen sich an der Luft — auch im Exsikkator — rasch, wobei andauernd Formaldehyd entbunden wird, und es hinterblieben nach einigem Liegen die Bromhydrate der sekundären Basen  $\text{HNR}_2$ . (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1196.)  $\beta$

### Bildungs- und Zersetzungs-Erscheinungen bei Thioharnstoffen.

Von A. Hegershoff.

Durch die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Versuche ist nachgewiesen, daß die Reaktion zwischen Thioharnstoffen:



eine umkehrbare ist und ihr Verlauf in der einen oder anderen Richtung je nach der Natur der entsprechenden Thioharnstoffe oder richtiger deren Komponenten Senföl und Amin abhängt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1138.)  $\beta$

### Über natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin.

Von Hans Kreis und August Hafner.

Die Verf. berichten zunächst über ihre Versuche zur Herstellung von synthetischem Palmitodistearin: Gleiche Gewichtsteile Stearinsäure vom Schmelzpt.  $69,2^\circ$  und chemisch reines Glycerin vom spez. Gewicht 1,26 wurden nach der Methode von Scheij unter vermindertem Drucke während 8 Std. im Sandbade auf  $200^\circ$  erhitzt. Dabei bildet sich nicht das erwartete Monostearin, sondern Distearin (Schmelzpt.  $74,2^\circ$ ). Weiter wurden 8 g Distearin mit 3,6 g Palmitinsäure vom Schmelzpt.  $62,5^\circ$  (entsprechend 10 Proz. Überschuß) 16 Std. lang unter vermindertem Drucke auf  $200^\circ$  im Sandbade erhitzt, das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser durchgeschüttelt, mit Kalilauge versetzt und dann das Glycerid durch wiederholtes Waschen mit heißem Wasser von anhaftender Seife befreit. Das so erhaltene Palmitodistearin krystallisiert aus Äther in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Aus dem

Schmelzfluß erstarrt, zeigt es deutlich zwei Schmelzpunkte, nämlich  $52^\circ$  und  $63,2^\circ$ . In krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal, bei  $63,2^\circ$ . — Im zweiten Teile der Arbeit beschreiben die Verf. ihre Versuche über Gewinnung von Palmitodistearin aus tierischen Fetten: 1. Palmitodistearin aus Rindfett und Hammelfett; aus dem Schmelzfluß erstarrt, schmilzt der Körper erst bei  $52^\circ$ , dann bei  $63^\circ$ , in krystallisiertem Zustande (mikroskopisch kleine Nadeln, büschelförmig) bei  $63,5^\circ$ . 2. Palmitodistearin aus Schweinefett bildet aus Äther oder Ligroin krystallisiert große Blättchen, die unter dem Mikroskope als wohlausgebildete, längliche Tafeln mit schief abgeschnittenen Enden erscheinen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt, schmilzt es erst bei  $51,8^\circ$  und dann bei  $66^\circ$ , in krystallisiertem Zustande bei  $66,2^\circ$ . Trotz der Verschiedenheit der Schmelzpunkte und der Krystallformen glauben die Verf. doch auf Grund der Verseifungszahl und der bei den Elementaranalysen erhaltenen Zahlen, das aus Schweinefett abgeschiedene Glycerid als Palmitodistearin betrachten zu dürfen. Während aber die aus Rind- und Hammelfett abgeschiedenen Glyceride mit dem  $\alpha$ -Palmitodistearin von Guth identisch sind, würde dann hier das isomere, bisher noch nicht synthetisch dargestellte  $\beta$ -Palmitodistearin vorliegen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1123.)  $\beta$

### Verbindungen der Zuckerarten mit Harnstoff.

Von N. Schoorl.

Verf. hat die Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Glykose<sup>2)</sup>, sowie auf andere Zuckerarten fortgesetzt und beobachtet, daß die Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern daß nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen Glykoseharnstoff, Glykose und Harnstoff eintritt. Zur Darstellung des Glykoseharnstoffs läßt man eine Lösung von 6 kg Glykose, 2 kg Harnstoff und von 550 g konz. Schwefelsäure in 30 l Wasser 14 Tage lang bei  $50^\circ\text{C}$ . stehen; alsdann wird mit Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Glykose mit Hefe der Gärung unterworfen. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt dampft man im Vakuum ein und reinigt den sich abscheidenden Glykoseharnstoff durch Behandeln mit Alkohol. Der Glykoseharnstoff schmilzt bei  $207^\circ$  und reduziert Fehlingsche Lösung nicht direkt, sondern erst, nachdem der Körper durch das Alkali in Glykose bzw. andere Hexosen und Harnstoff zerlegt ist. Auch mit essigsäurem Phenylhydrazin tritt erst nach längerem Erhitzen, d. h. nach erfolgter Spaltung des Glykoseharnstoffs, eine Reaktion ein. Hefe gegenüber ist Glykoseharnstoff widerstandsfähig. Weder mit Salpetersäure, noch mit Oxalsäure bildet der Körper Salze. Läßt man auf Glykoseharnstoff bei  $0^\circ$  salpetrige Säure einwirken, so zerfällt er in Glykose, Stickstoff, Kohlensäure und in Wasser:



Arbeitet man bei höherer Temperatur, so wird die Glykose zum Teil oxydiert. Wie bei der Einwirkung von Harnstoff auf Glykose bei Gegenwart von verdünnten Säuren Glykoseharnstoff entsteht, so kann man umgekehrt den letzteren durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zersetzen, wobei ebenfalls ein Gleichgewichtszustand eintritt. Wird Glykoseharnstoff mit verdünnter Natronlauge bis zum Sieden erhitzt, so tritt äußerlich zwar keine Veränderung der Lösung ein, dagegen beobachtet man eine Abnahme der Linksdrehung, und beim Eindampfen erhält man einen Sirup, welcher höchstwahrscheinlich aus den Ureiden von Hexosen, die durch Umlagerung der Glykose entstanden sind, besteht. Von dem Glykoseharnstoff hat Verf. ein Pentaacetyl- und ein Tetrabenzoylderivat dargestellt. Außer dem Harnstoffe liefern auch dessen Derivate, welche noch eine intakte  $\text{NH}_2$ -Gruppe haben, Verbindungen mit Glykose. Wie die letztere Zuckerart, so verhalten sich alle anderen Aldohexosen gegen Harnstoff. Zum Unterschiede der Glykose verbinden sich 2 Mol. Mannose mit 1 Mol. Harnstoff zu Mannoseharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Der Körper schmilzt bei  $188^\circ$  und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_{\text{D}} = -45,8^\circ$ . Auch vom Milchzucker wurde ein krystallisiertes Harnstoffderivat  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Auch Maltose, sowie die Aldopentosen scheinen ebenfalls mit Harnstoff in Reaktion zu treten, während Ketosen, wie Fructose und Sorbose, keine Verbindungen mit Harnstoff bilden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Glykose und Lactose in Form ihrer Harnstoffderivate im Harne vorkommen, und daß deren eingehendes Studium für die Synthese von Eiweißkörpern von Nutzen sein kann. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1903. 22, 31.)  $st$

### Zur Frage der biochemischen Verwandlung von Kohlenhydraten der $d$ -Reihe in solche der $l$ -Reihe.

Von E. Salkowski und C. Neuberg.

Die Verf. entgegen auf die von Küster gemachten Einwendungen gegen „die Verwandlung der  $d$ -Glykuronsäure in  $l$ -Xylose“, daß die von letzterem hervorgehobenen Verhältnisse sich aus den allbekannten mehrfachen genetischen Beziehungen der Zuckerarten ergeben, die sich unmöglich durch eine einheitliche Bezeichnungsweise der Reihen zum Ausdruck bringen lassen. Diese Unmöglichkeit folgt klar aus der Tatsache, daß die Zucker nicht nur durch die Methode des Auf- und Abbaues miteinander verknüpft sind, sondern auch noch in Beziehung stehen,

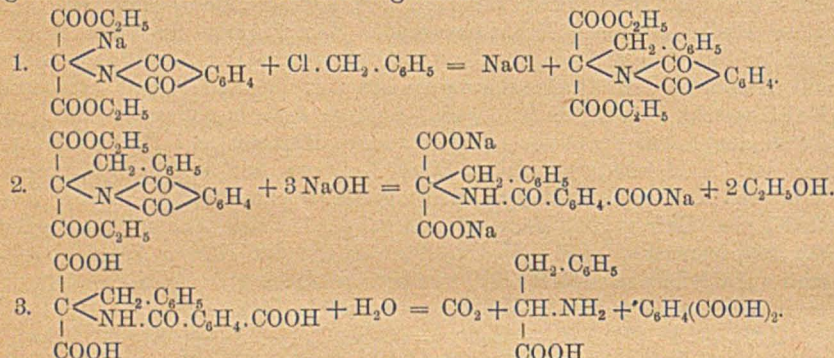
<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 130.

sowohl wenn eine Hydroxylgruppe ihre räumliche Stellung wechselt (*d*-Glykuronsäure  $\rightarrow$  *d*-Mannonsäure), als auch wenn mehrere bei einer Drehung des ganzen Formelbildes um 180° (*d*-Glykose  $\rightarrow$  *d*-Zuckersäure  $\rightarrow$  *d*-Gulose) dieses Schicksal erfahren. Indem die Verf. jene auf rein chemischem Wege bisher nicht ausgeführte Reaktion der CO<sub>2</sub>-Abspaltung mit biochemischer Methode an der einzigen zurzeit zugänglichen optisch-aktiven Aldehydsäure der Hexosen, an der *d*-Glykuronsäure, verwirklichen konnten, haben sie einen Weg gefunden, auf dem sich prinzipiell und durchaus im Bereiche physiologischer Möglichkeit der Übergang der natürlichen Hexosen in die natürlichen Pentosen vollziehen kann. Sie glauben deshalb, mit Recht jener Verwandlung eine gewisse Bedeutung zumessen zu sollen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 464.)  $\omega$

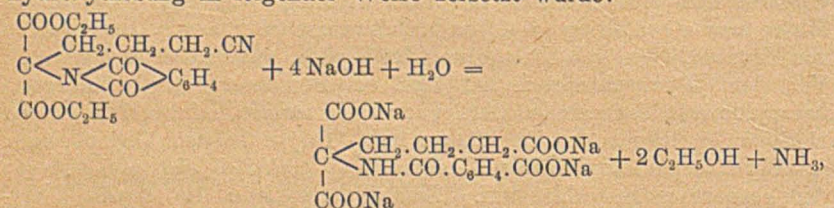
**Über die Synthese der Aminosäuren.**

Von S. P. L. Sørensen.

Die vorliegende Arbeit geht besonders darauf aus, eine Methode zur synthetischen Darstellung der  $\alpha$ -Aminosäuren zu beschreiben, und erwähnt weiter eine Reihe nach dieser Methode hergestellter Stoffe. Die Methode läßt sich zur Herstellung einer großen Menge  $\alpha$ -Aminosäuren verwenden. Der Phthalimidmalonester bildet das Ausgangsmaterial für die Herstellung der  $\alpha$ -Aminosäuren, indem die Natriumverbindung, durch Behandlung mit einer passenden Halogenverbindung, ein Produkt gibt, das bei nachfolgendem Kochen mit Salzsäure, oder besser bei Behandlung erst mit einer Natriumhydroxydlösung und danachfolgendem Eindampfen mit Salzsäure, das salzsaure Salz der gewünschten Aminosäuren gibt. Was die Monoaminomonocarbonsäuren betrifft, hat Verf. als Beispiel Phenylalanin:  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$  gewählt. Bei der Darstellung dieses Körpers war die verwendete Halogenverbindung Benzylchlorid, und die ausgeführten Prozesse waren die folgenden:

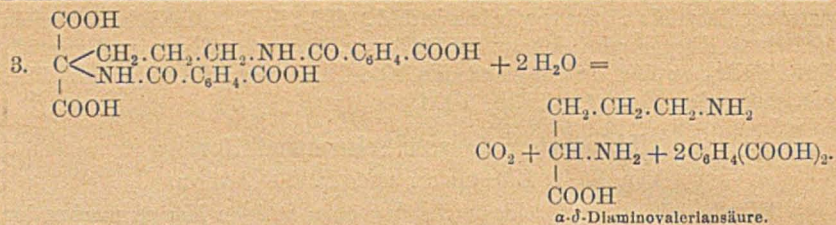
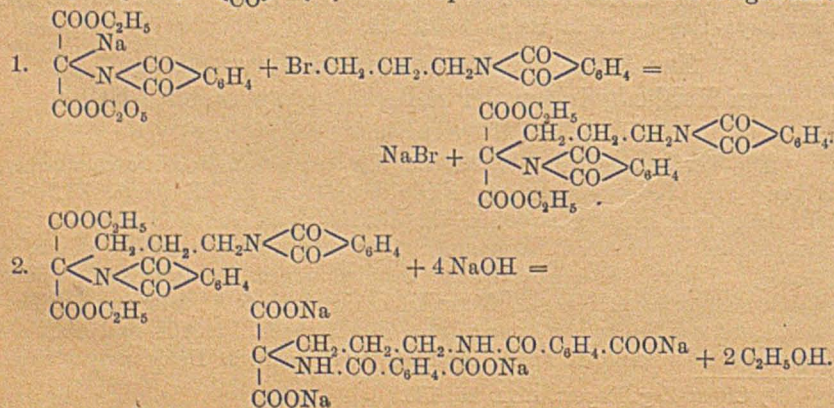


Die Verwendung anderer Halogensalze ergibt andere Monoaminosäuren. Betreffs der Monoaminodicarbonsäure hat Verf. als Beispiel die bis jetzt noch nicht bekannte  $\alpha$ -Amino adipinsäure gewählt und zur Herstellung derselben  $\gamma$ -Chlorbutyronitril benutzt. Aus der Natriumverbindung des Phthalimidmalonesters wurde dann der Butyronitrilphthalimidmalonester gewonnen, der durch Behandlung mit Natriumhydroxydlösung in folgender Weise zersetzt wurde:



wonach schließlich die gebildete 4-basische Säure durch Eindampfen mit Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure, Abscheidung von Phthalsäure und Bildung des salzsauren Salzes der  $\alpha$ -Amino adipinsäure gespalten wird:

Endlich hat Verf. als Beispiel einer Diaminomonocarbonsäure die  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure gewählt, die wahrscheinlich die *racemische* Form des Ornithins Jaffés ist. Die bei dieser Synthese verwendete Halogenverbindung war  $\gamma$ -Brompropylphthalimid:  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$ . Die Operationen waren die folgenden:



Danach geht Verf. zur Beschreibung der Herstellung und der Eigenschaften der verschiedenen Stoffe über. Hier sei nur folgendes erwähnt: Phthalimidmalonester bildet eine weiße krystallinische Masse, die bei 73,8—74° C. schmilzt.  $\alpha$ -Amino adipinsäure: die wasserfreie Säure krystallisiert in kleinen Blättern und schmilzt bei 204—206°, die wasserhaltige Säure bildet einen körnigen Bodensatz.  $\alpha, \gamma$ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure (künstliche Ornithursäure) hat eine reine weiße Farbe. Zwischen dem von Jaffé u. a. untersuchten optisch aktiven Ornithin auf der einen Seite und der vom Verf. hergestellten  $\alpha, \gamma$ -Diaminoveraliansäure auf der anderen Seite sind folgende Unterschiede gefunden worden: 1. Der Schmelzpunkt der optisch aktiven Ornithursäure liegt einige Grade niedriger als der der *racemischen*  $\alpha, \delta$ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure. 2. Das Calciumsalz der Ornithursäure ist wasserfrei, während das Calciumsalz der *racemischen*  $\alpha, \delta$ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure 1 Mol. Wasser für jedes Atom Ca enthält. 3. Das optisch aktive Monobenzoylornithin krystallisiert in Nadeln und schmilzt vollständig unter 240°. Das auf entsprechende Weise gewonnene Monobenzoylderivat der *racemischen*  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure bildet Krystallblätter und schmilzt bei 255—260°. 4. Während die Phenylisocyanatverbindung des optisch aktiven Ornithins nur sehr schwierig krystallisiert, ist dieselbe Verbindung der *racemischen*  $\alpha, \delta$ -Diaminoveraliansäure eine Verbindung, die sehr leicht in Blättern krystallisiert. (*Carlsberg Laboratoriets Meddelelser* 1903. 6, 1.)  $h$

**Chrommalonate.**

Von Jas. Lewis Howe.

Das zu dem Studium der Chrommalonate erforderliche Chromhydroxyd wurde durch die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf eine Lösung von reinem Chromchlorid dargestellt, indem der grüne Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen wurde, bis die Waschwässer keine Spur von löslichen Salzen mehr zeigten. Bestimmte Mengen des feucht aufbewahrten Hydroxydes wurden in Malonsäurelösungen wechselnder Stärke gelöst. Sollten sich Salze bilden, so wurde ein Überschuß an Malonsäure verwendet und der Überschuß durch die Base neutralisiert. Die Salze krystallisieren mit Ausnahme des Pyridinsalzes nicht gut. Es wurden zwei Chrommalonsäuren aufgefunden:  $\text{HCr}(\text{Mal})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{Cr}(\text{Mal})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Das Pyridinsalz der einbasischen Chrommalonsäure wurde in feinen Krystallen erhalten, ebenso wie ein sehr ähnliches Kaliumsalz, welches wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung hat. Kleine Mengen eines ähnlichen Ammoniumsalzes wurden gewonnen. Die erhaltenen Cäsium- und Rubidiumsalze gleichen den Pyridin- und Kaliumsalzen nicht, gleichen sich auch einander nicht. Ihnen kommt keine einfache Formel zu. Das Rubidiumsalz ist orthorhombisch und stark pleochroitisch, während das Cäsiumsalz keinen Pleochroismus zeigt. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 444.)  $\gamma$

**Die Reduktion des Glutarsäureanhydrids zum  $\delta$ -Valerolacton.**

Von Fr. Fichter und Alfred Beißwenger.

Die Reduktion von Glutarsäureanhydrid verläuft nach der Gleichung:  $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{O} + 4 \text{H} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$  mit einer Ausbeute von 10 Proz., am besten mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung. Das erhaltene Produkt ist ein Gemenge von Glutarsäure und  $\delta$ -Oxyvaleriansäure, die in Form ihrer Baryumsalze getrennt werden können auf Grund der Unlöslichkeit des Baryumglutarates in Alkohol; das in Alkohol leicht lösliche  $\delta$ -oxyvaleriansäure Baryum bleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als Sirup zurück. Es wird in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, aufgeköcht, dann abgekühlt, mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert: so resultiert etwa ein Viertel (der Rest geht schon beim Neutralisieren in oxysaures Salz über) des  $\delta$ -Valerolactons als farbloses Öl vom Siedep. 113—114° bei 13—14 mm Druck. Das  $\delta$ -Valerolacton polymerisiert sich nach kurzer Zeit, das anfangs dünnflüssige Öl wird immer dicker und erstarrt schließlich vollständig krystallinisch. Das feste Polymere scheidet sich aus Äther-Petroläther oder aus Benzol-Petroläther in kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 47—48° ab. — Die Reduktion des Äthylbernsteinsäureanhydrides liefert mit 5 Proz. Ausbeute ein bei 218—219° siedendes Lacton (farbloses Öl von schwach süßlichem Geruche), welches als  $\beta$ -Äthylbutyrolacton zu betrachten ist. — Die Reduktion des  $\alpha$ -Methylglutarsäureanhydrides ergab ein Methyl- $\delta$ -valerolacton vom Siedep. 104—108°. (*D.chem.Ges.Ber.* 1903. 36, 1200.)  $\beta$

**Über Methylozitronensäure.**

Von Richard Anschütz.

Die vor einigen Jahren von Thomas Clarke beschriebene Methylozitronensäure<sup>3)</sup> ist von dem Verf. jetzt als Aconitsäure erkannt

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1899. 306, 28.

worden. Das Produkt, das Verf. nach den Clarkeschen Analysen als Dicarboxymethylozitronensäuremethylester aufgefaßt hatte, ist Dicarboxy-aconitsäuremethylester. Dicarboxymethylozitronensäure mit Silber- und Baryumsalz sind mithin aus der Liste der Kohlenstoffverbindungen zu streichen. Dem Verf. ist es gemeinschaftlich mit W. Bertram nunmehr gelungen, durch Anwendung der von Purdie und Pitkeatly bei der Einwirkung von Jodalkylen und Silberoxyd auf die Ester der Äpfelsäure und Weinsäure gemachten Erfahrungen<sup>4)</sup> auf den Zitronensäuremethylester, den Methylozitronensäuremethylester darzustellen. Erhitzt man Zitronensäuremethylester mit der äquimolekularen Menge Silberoxyd und überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohre unter häufigem Umschütteln etwa 40 Std. lang im Wasserbade, dessen Temperatur durch Kochsalz erhöht ist, so enthält der Ester manchmal bis zu 6 Proz. Methylozitronensäuremethylester. Dieser ist eine farb- und geruchlose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Ather, Methyl- und Äthyalkohol löst. Die Methylozitronensäure wird aus ihrem Methylester erhalten, indem man ihn mit 10-proz. Salzsäure so lange am Rückflußkühler kocht, bis die Öltröpfchen verschwunden sind. Die Säure stellt prismatische Krystalle dar, die lufttrocken bei 98—99° schmelzen und wie die lufttrockene Zitronensäure 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie, bei 130—131° schmelzende Methylozitronensäure löst sich sehr leicht in Wasser; in Aceton, Chloroform und Benzol ist sie so gut wie unlöslich. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 228.)  $\delta$

### Zur Kenntnis des $\beta$ -Nitrosoisopropylacetons.

Von C. Harries.

Das  $\beta$ -Nitrosoisopropylaceton kommt wie alle wahren Nitrosokörper in zwei Modifikationen vor, der festen, dimolekularen und der flüssigen, blau gefärbten monomolekularen Form. Erstere ist nicht flüchtig, geruchlos, letztere sehr flüchtig, von stechendem Geruch. Das feste Produkt schmilzt bei 75—76°, geht dabei in die monomolekulare Form über und siedet als solche unter 765 mm Druck bei 155—156° (bei 157—158° korr. nach Brombenzol); es destilliert als tiefblaue Flüssigkeit, die merkwürdigerweise beim Abkühlen Gasblasen entwickelt und dann unter Grünfärbung nicht wieder vollständig erstarrt. Bei der Destillation findet also augenscheinlich eine Zersetzung statt. Dies beobachtet man aber nicht bei im Vakuum gekochten Präparaten. Das feste Produkt schmilzt erst und siedet dann unter 10—11 mm Druck bei 59—60° als tiefblaue Flüssigkeit, welche sich oft mehrere Stunden in dieser Form erhält und ganz langsam unter Entfärbung in die feste Modifikation übergeht. Zur Reinigung des Nitrosoisopropylacetons eignet sich die Destillation im Vakuum in ausgezeichneter Weise. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1069.)  $\beta$

### Über Chondroitinschwefelsäure und das Vorkommen einer Oxyaminosäure im Knorpel. I.

Von A. Orgler und C. Neuberg.

Die Verf. besprechen zunächst die bisher über die Chondroitinschwefelsäure ausgeführten Untersuchungen und teilen mit, daß sie ihre eigenen Versuche mit der Ermittlung des Molekulargewichtes für das Chondrosin begonnen haben, da dieses offenbar das niedrigste Abbauprodukt der Chondroitinschwefelsäure ist, das die stickstoffhaltige Kohlenhydratgruppe noch enthält. Wenn schon die Resultate der physikalischen Bestimmungsmethoden nicht dazu angetan sind, die Schmiedeberg'schen Formeln zu stützen, so haben die rein chemischen Versuche zu Ergebnissen geführt, die mit denselben nicht mehr in Einklang zu bringen sind. Die Verf. wandten sich zunächst dem Nachweise der Glykuronsäure unter den Spaltungsprodukten der Chondroitinschwefelsäure zu und zeigten, daß Glykuronsäure nicht am Aufbau der Molekel der Chondroitinschwefelsäure beteiligt ist; sie versuchten darauf, die bei der Barytspaltung des Chondrosins resultierende und von Schmiedeberg als glykuronsaures Baryum angesprochene Verbindung aufzuklären. Die Untersuchung dieser Substanz gab ein überraschendes Resultat, da sich der fragliche Körper als ein Vertreter der bisher nur selten in der Natur gefundenen Oxyaminosäuren erwies. Die Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrockneten Kupfersalzes stimmt völlig überein mit der Formel des Kupfersalzes einer Hexosaminsäure oder Tetraoxyaminocaprinsäure. Mit der Auffassung als einer derartigen Oxyaminosäure steht auch das übrige Verhalten der Substanz in Einklang. Über die Konstitution der Säure, deren wässrige Lösung schwach rechts dreht, können die Verf. vorläufig nichts Sicheres aussagen. Untersuchungen über die Identität der verschiedenen als Chondroitinschwefelsäure bezeichneten Substanzen, sowie über die Konstitution der neuen Oxyaminosäure und des mit ihr vermutlich verbundenen Zuckers sollen den Gegenstand einer weiteren Mitteilung bilden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 407.)  $\omega$

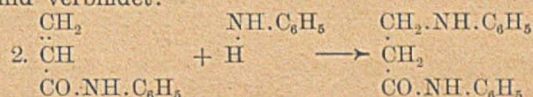
### Über die Addition von Anilin an einbasische, ungesättigte Säuren und an deren Anilide.

Von W. Autenrieth und C. Pretzill.

Erhitzt man eine Säure der Ölsäurereihe (1 Mol.) mit Anilin (2—3 Mol.) 3—4 Std. auf 180—190°, so erhält man nicht das Anilid

der betreffenden ungesättigten Säure, sondern, meist in recht guter Ausbeute, das Anilid der entsprechenden gesättigten Anilinofettsäure. Der Anilinrest ( $C_6H_5.NH.$ ) tritt hierbei ausschließlich in die  $\beta$ -Stellung zur Carbanilgruppe ( $CO.NH.C_6H_5$ ). Aus Acrylsäure und Anilin wird  $\beta$ -Anilidopropionsäureanilid;  $CH_2(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ , und aus fester Crotonsäure, sowie Vinyllessigsäure unter denselben Bedingungen ausschließlich  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid,  $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ , erhalten. Diese Reaktionen dürften in zwei Phasen verlaufen; zunächst wird wohl das Anilid der betreffenden ungesättigten Säure gebildet:

1.  $CH_2:CH.CO.OH + H.NH.C_6H_5 = H_2O + CH_2:CH.CO.NH.C_6H_5$ ,  
das sich alsdann mit einer zweiten Molekel Anilin zu dem Anilino-fettsäureanilid verbindet:



In Übereinstimmung hiermit haben die Verf. auch aus den fertigen Aniliden einiger ungesättigter Säuren durch Erhitzen mit Anilin dieselben  $\beta$ -Anilinofettsäureanilide erhalten, die auch direkt aus der betreffenden ungesättigten Säure mit Anilin gebildet werden; z. B. wurde aus dem Crotonsäureanilid,  $CH_3.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$ , das  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid erhalten. — Die untersuchten Anilinofettsäureanilide sind Basen, die zum Teil krystallisierende Salze geben; besonders ihre salzsauren Salze krystallisieren gut. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1262.)  $\beta$

### Über Verdrängung von Brom durch Chlor im Benzolkern.

Von A. Eibner.

Eine Verdrängung von Brom durch Chlor im Benzolkern konnte Verf. beobachten, als er Chlorgas in Brombenzol bei gewöhnlicher Temperatur einleitete. Nach etwa 24-stündigem Stehen im halbdunklen Raume hatte sich die anfangs nur schwach gelbgrüne Flüssigkeit von ausgeschiedenem Brom tief braun gefärbt. Die Reaktion wird durch direkte Belichtung und Feuchtigkeit begünstigt. Das ausgeschiedene Brom wurde jeweils mit Alkali weggenommen und nach dem Waschen mit Wasser in das feuchte Brombenzol neuerdings Chlor eingeleitet. Nach 7-maliger Wiederholung des Sättigens mit dem Gase schied sich beim Belichten kein Brom mehr ab. Das Produkt wurde nach Entfernen des überschüssigen Chlors und Trocknen fraktioniert destilliert. Die Fraktionen enthielten Monochlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol, Tetrachlorbenzol und Gemische von Chlor- und Brombenzolen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1229.)  $\beta$

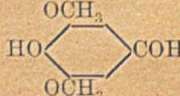
### Intramolekulare Umlagerungen der Azoxybenzole.

Von H. Knipscheer.

Die Untersuchungen des Verf., welcher auf Azoxybenzol, *m,m*-Dichlorazoxybenzol, *m,m*-Dinitroazoxybenzol verschiedene Agentien einwirken ließ, ergaben folgendes: Außer durch Schwefelsäure, deren Wirkung schon lange bekannt ist, gelingt eine intramolekulare Umlagerung des Azoxybenzols durch Erhitzen auf 200° oder in der Weise, daß man den Körper dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Beim Erhitzen des Azoxybenzols entsteht vorwiegend *o*-Oxyazobenzol neben wenig *p*-Oxyazobenzol, während sich unter Einwirkung von Sonnenlicht ausschließlich *o*-Oxyazobenzol bildet. Analog wie das Azoxybenzol verhalten sich dessen Derivate, nur verläuft bei diesen die Reaktion langsamer und nicht in dem Maße wie bei dem Azoxybenzol. Erhitzt man eine Lösung von Azoxybenzol in Essigsäureanhydrid auf 200°, so lagert sich eine beträchtliche Menge in *o*-Oxyazobenzol um, während nur wenig oder gar kein Acetat entsteht. Im Gegensatz hierzu verhalten sich die Derivate des Azoxybenzols beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ganz indifferent. Ebenso wenig erreicht man eine Umlagerung, wenn der Lösung in Essigsäureanhydrid Zinkchlorid, Phosphorperoxyd oder die Beckmannsche Mischung, d. h. Essigsäure und Chlorwasserstoff, hinzugesetzt werden. Azoxybenzol wird beim Erhitzen mit der Beckmannschen Mischung vollständig weiß; die gelbe Farbe des Körpers muß daher von einer Verunreinigung herrühren, welche durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden kann. Die Einwirkung verschiedener anderer Reagentien auf Azoxybenzol ergaben nachstehendes Resultat: Durch Acetylchlorid wird Azoxybenzol in *p,p*-Dichlorazobenzol und *p*-Chloracetanilid übergeführt. Unter Einwirkung von Benzoylchlorid, sowie von Phosphorpentachlorid erhält man Azobenzol, während Aluminiumchlorid Azoxybenzol in *p*-Chlorazobenzol umwandelt. Läßt man Acetylchlorid auf *m,m*-Dinitroazoxybenzol einwirken, so entsteht *m,m*-Dinitroazobenzol. Wird *o*-Oxyazobenzol mit Benzoylchlorid erhitzt, so bildet sich *p*-Chlorbenzanilid. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1903. 22, 1.)  $st$

### Über Synthese der Sinapinsäure<sup>5)</sup>.

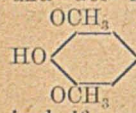
Von C. Graebe und E. Martz.

Die Verf. haben durch Erwärmen des Pyrogalloldimethyläthers mit Chloroform und Ätznatron den Syringaaldehyd 

<sup>5)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 317.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 1899. 75, 153.

erhalten. Dieser wurde mittels Natriumbisulfites von dem unveränderten Dimethylpyrogallol getrennt. Die wässrige Lösung der Bisulfidverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit zum Verjagen des Schwefeldioxydes erwärmt. Aus der erkalteten Lösung schied sich nach längerem Stehen der Syringaldehyd in etwas bräunlich gefärbten Krystallen aus, die bei 113° (korr.) schmelzen. — Beim Erhitzen des Syringaldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein Gemenge von Sinapinsäure und Acetylsinapinsäure erhalten. Dieses wurde kurze Zeit mit Natriumcarbonat erwärmt, wobei ein Teil unter Gelbfärbung zersetzt wurde. Die ausgefällte Säure wurde aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Sie entspricht ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung nach vollkommen der Sinapinsäure

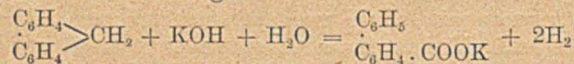
  
 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ ; sie schmilzt bei 129°, ist in Wasser schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft erst gelb, dann rot und braun. Eisenchlorid bewirkt eine rote Färbung und dann Fällung. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 26, 1031.)  $\beta$

### Über die Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Fluoren.

(Synthese der *o*-Phenylbenzoesäure.)

Von M. Weger und K. Döring.

Zur Darstellung von Reinfluoren bedienen sich die Verf. mit gutem Erfolge des Weges der Kalischmelze. Dabei zeigte sich aber u. a. der Übelstand, daß man wohl den Kohlenwasserstoff, nicht aber dessen Kaliumverbindung frei von Sauerstoff erhält. Das aus Reinfluoren dargestellte Fluorenkalium gibt bei der Zersetzung mit Wasser bzw. beim Ansäuern immer wieder saure Produkte. Es muß also das Kali zum Teil tiefer auf Fluoren einwirken, womit eine Verringerung der Ausbeuten naturgemäß Hand in Hand geht. Die Verf. zeigen nun, daß in diesen sauren Produkten *o*-Phenylbenzoesäure vorliegt. Der Verlauf dieser sekundären Reaktion bei der Kalischmelze des Fluorens läßt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Die Abspaltung von Wasserstoff kann auch reichlich nachgewiesen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 27, 878.)  $\beta$

Über Acridinsynthesen aus Aldehyden und aromatischen Basen. Von F. Ullmann. [10. Mitteilung.] (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1017.)

Über Dinaphthacridine. Von F. Ullmann und A. Fetvadjan. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1027.)

Über Reduktion in der Terpenreihe. Von F. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1033.)

Zur Konstitution der  $\alpha$ -Pyridone. Von Hugo Kauffmann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1062.)

Über Phloroglucinphthalein. Von C. Liebermann und Th. Zerner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1070.)

Über einige Dioxyfluoresceine halogenierter Phthalsäuren. Von N. Osorovitz. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1076.)

Über 1-Methyltrimethylen-2,3,3-tricarbonensäure. Von E. Preisweck. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1085.)

Über Tetraphenylmethan. Von M. Gomberg und H. W. Berger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1088.)

Über die Synthese von Phenyloxytriazolen und über sterische Hinderung. Von H. Rupe und G. Metz. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1092.)

Untersuchungen in der Pyridinreihe. [III. Mitteil.] Von W. Marckwald und K. Rudzik. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1111.)

Synthesen von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigestern. Von A. Klages und A. Rönneberg. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1128.)

Über Ketopyrazolone. [II. Mitteil. 1,3-Diphenylpyrazolindion-(4.5.)] Von F. Sachs und Petre Becherescu. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1132.)

Über asymmetrische, quartäre Ammoniumsalze der Tetrahydroisochinolinreihe. [XII. Mitteil.] Von E. Wedekind und R. Oechslen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1158.)

Über zweisäurige, asymmetrische Ammoniumbasen und über eine neue Stickstoffisomerie. [XIII. Mitteil.] Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1163.)

Über einige Ammoniumverbindungen. [12. Mitteilung.] Von H. Decker und H. Engler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1169.)

Über aromatische Propenverbindungen. [II. Mitteilung.] Von C. Hell und H. Bauer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1184.)

Über einige Ammoniumverbindungen. [13. Mitteilung: Einwirkung von Alkalien auf Chinolinjodmethylate.] Von Hermann Decker. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1205.)

Über das 1-Benzoyl-2-methyl-4-amidocumaron und einige Derivate desselben. Von Franz Kunckell und W. Kessler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1260.)

Über intramolekulare Methylwanderungen bei Pyrazolderivaten mit *gem*-Dimethylgruppen. Von Ludwig Knorr. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1272.)

Über das 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-oxypyrazolin und seine Umwandlung in 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol. Von L. Knorr und E. Jochheim. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1275.)

Zur Kenntnis des Äthanolamins. Von Ludwig Knorr und Paul Rößler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1278.)

Über die Konstitution des Porphyraxids, eines Analogons des Isatins. Von O. Piloty und W. Vogel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1283.)

Neuere Versuche über Camphocarbonsäure. [VI. Mitteilung.] Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1305.)

Über einige Aldehydkondensationsprodukte von Arylpseudothiohydantoinen. Von Henry L. Wheeler und G. S. Jamieson. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 366.)

Die Synthese von Alkylthioketodihydrochinazolinen aus Anthranilsäurenitril. Von Marston T. Bogert, H. C. Breneman und W. F. Hand. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 372.)

Über neue Derivate der Dichlorphthalsäure. Von E. C. Severin. (Bul. Societății de Științe din București 1903. 12, 18.)

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. Von O. Wallach. 61. Abhandlung. Über Pulegensäure und deren Abkömmlinge. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 125.)

Über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Von Hans Rupe. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 157.)

Über die Aufspaltung von *p*-*tert*-Butyl- und *p*-*tert*-Amylphenol. Von R. Anschütz und G. Rauff. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 201.)

Über das 2,6-Dinitro-*p*-*tert*-amylphenol und seine Umwandlungsprodukte. Von R. Anschütz und G. Rauff. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 211.)

Über Bildungsweisen von *p*-*tert*-Amylphenol und *tert*-Amylbenzol. Von R. Anschütz und H. Beckerhoff. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 218.)

Über die quantitative Bestimmung des Glykogens. (Entgegnung an E. Pflüger.) Von E. Salkowski. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 442.)

## 4. Analytische Chemie.

### Quantitative Bestimmung

von Jodiden in Gemischen mit anderen Salzen.

Von C. Kippenberger.

Um Jodide bei Gegenwart anderer Salze, z. B. in Alkaloidsalzlösungen, quantitativ zu bestimmen, oxydiert man den Jodwasserstoff durch Zusatz einer 8-proz. Kaliumdichromatlösung und Salzsäure, schüttelt das freigewordene Jod mit 50 ccm Chloroform aus und titriert die letztere Lösung nach Zusatz von Wasser mit Thiosulfat. Das Verfahren ist auch anwendbar bei Gegenwart von Chloriden, dagegen erhält man keine brauchbaren Resultate, sobald Bromide zugegen sind, denn Bromwasserstoff wird durch Chromsäure ebenfalls oxydiert. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 163.) *st*

### Quantitative Trennung von Sulfid und Haloid.

Von W. Biltz.

Die Trennung von Haloid und Sulfid gelingt in der Weise, daß man beide als Silbersalze fällt, den Niederschlag mit ammoniakalischer Natriumthiosulfatlösung, welche nur das Haloidsilber löst, behandelt und aus der Thiosulfatlösung das Silber als Sulfid abscheidet. Gearbeitet wird, wie folgt: Die Lösung des Alkalisulfids und Chlorids wird mit Silbernitrat im Überschuß versetzt, das Silbersulfid nach dem Ansäuern mit Salpetersäure abfiltriert und, nachdem man es ausgewaschen hat, mittels einer kalten, schwach ammoniakalischen 50-proz. Natriumthiosulfatlösung in ein Becherglas gespritzt. Nachdem die Thiosulfatlösung einige Zeit auf den Silberniederschlag eingewirkt hat, filtriert man unter Verwendung des bereits benutzten Filters, wäscht zunächst mit kalter und schließlich mit heißer Thiosulfatlösung nach. Das Filtrat, welches das gelöste Halogensilber enthält, wird mit Schwefelammonium versetzt; alsdann wäscht man beide aus Silbersulfid bestehende Niederschläge mit heißem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser aus und führt das Silbersulfid durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber über. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 159.) *st*

### Die ammoniakalische

Citratlösung bei der Bestimmung der Phosphorsäure.

Von A. Verweij.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode wurde wiederholt beobachtet, daß die Resultate zu hoch ausfallen, wenn man mehrere Monate alte Citratlösung verwendete. Nach den Untersuchungen des Verf. enthält in diesen Fällen das geglähte Magnesiumpyrophosphat Kieselsäure und Tonerde, und zwar stammte die Kieselsäure aus der verwendeten Citratlösung. Es kann daher nur das Glas der zum Aufbewahren der Citratlösung verwendeten Flasche Ursache der Kieselsäure-Aufnahme sein. Ein bereits angegriffenes Glas scheint an Citratlösung besonders leicht Kieselsäure abzugeben. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 167.) *st*

### Eine Verbesserung in der Methode zur Trennung des Zinkes vom Nickel durch Schwefelwasserstoff in einer gallussäurehaltigen Lösung.

Von Ernest A. Lewis.

Zu der Lösung der Metalle, welche von jedem nicht mehr als 0,6 g enthält, am besten in einer Sulfatlösung, wird Natriumcarbonat hinzugegeben, bis ein schwacher Niederschlag in der Lösung nach dem Umrühren bestehen bleibt. Dieser wird durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird mit kaltem Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt, 2 g Gallussäure, in Wasser gelöst, werden hinzugesetzt und die Lösung vermischt. Durch die Lösung leitet man  $\frac{1}{2}$  Std. einen ziemlich raschen Schwefelwasserstoffstrom, worauf durch ein einziges schwedisches Filter filtriert wird. Den Niederschlag wäscht man 4 oder 5 mal mit kaltem Wasser und trocknet ihn dann im Dampf. Der Niederschlag wird möglichst vollständig in einen Rosetiegel gebracht, das Filter an einem Platindrahte vollständig verascht und hinzugegeben, der Niederschlag, mit etwas Schwefelsäure besprengt, über einer Bunsenflamme 5 Min. in einem reinen Wasserstoffstrom geblüht und als ZnS gewogen. Das Nickel kann im Filtrate vom Zinksulfid, wie folgt, bestimmt werden, die Angaben müssen aber genau eingehalten werden, da sonst zu niedrige Resultate erhalten werden: Die Lösung wird in einem Becherglase auf einer heißen Platte bis auf etwa 15 ccm eingedampft, dann wird das Becherglas zugedeckt und von der Platte fortgenommen und abkühlen gelassen. Man gibt 30 ccm starke Salpetersäure hinzu und deckt den Deckel wieder darauf. Sobald das erste Aufbrausen aufgehört hat, stellt man das Becherglas zugedeckt wieder auf die heiße Platte. Man kocht die dunkelbraune Lösung, bis sie grün wird. Der Deckel wird abgespült, 1 ccm Schwefelsäure hinzugegeben und die Lösung in einer Porzellanschale auf einem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Man erhitzt danach auf einem Drahtnetze über einem Bunsenbrenner, bis die Schwefelsäure entfernt ist, danach stärker, um die kleine Menge zurückgebliebener organischer Substanz zu zersetzen, läßt abkühlen, kocht den Rückstand mit Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, und filtriert. Das Filtrat fängt man in einem 500 ccm-Becherglase aus Jenaer Glas auf, der Rückstand wird einmal mit verdünnter Schwefelsäure und danach viermal mit Wasser gewaschen. Man gibt 10 ccm starke Ammoniaklösung hinzu, danach 3 g in Wasser gelöstes Ammoniumoxalat und verdünnt die Lösung auf etwa 300 ccm. Man erhitzt sie auf ungefähr 40° C. und elektrolysiert mit 3 Bunsenelementen oder einer gleichwertigen Stromquelle. Die Lösung wird während der Elektrolyse, die in 3 oder 4 Std. beendet ist, auf etwa 40° C. gehalten; das Ende stellt man in gewöhnlicher Weise durch Zusatz von Ammoniumsulfid fest. Der Platinkonus wird gut abgewaschen, erst mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol, im Dampf getrocknet und gewogen. Auch läßt sich nach dieser Methode das Zink von Eisen, Aluminium und Mangan trennen; bei der Trennung von Zink und Kobalt fällt etwas von dem letzteren mit dem Zink zusammen aus. (The Analyst 1903. 28, 93.) 7

### Analyse des vulkanischen Staubes von der Soufrière.

Von John Bridgeford Coppock.

Dieser Staub fiel auf Barbados am 7. und 8. Mai 1902. Eine Analyse des Staubes ergab folgende Zahlen:  $\text{SiO}_2 = 53,95$  Proz.,  $\text{TiO}_2 = 0,82$  Proz.,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,12$  Proz.,  $\text{SO}_3 = 0,37$  Proz.,  $\text{Cl} = 0,22$  Proz.,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,21$  Proz.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,95$  Proz.,  $\text{FeO} = 4,78$  Proz.,  $\text{CaO} = 8,85$  Proz.,  $\text{MgO} = 4,15$  Proz.,  $\text{Na}_2\text{O} = 3,82$  Proz.,  $\text{K}_2\text{O} = 0,71$  Proz. und  $\text{MnO} = 0,31$  Proz. Spuren von Kupfer und Nickel waren zugegen, aber Kobalt konnte nicht nachgewiesen werden. Magnetit ist ein sehr charakteristischer Bestandteil der Asche, sogar vollkommen ausgebildete Oktaeder wurden gefunden. (Chem. News 1903. 87, 233.) 7

### Fällung und Trennung durch schwache organische Basen.

Von E. T. Allen.

Verf. gibt folgende Zusammenstellung der Ergebnisse seiner Untersuchung: 1. Die schwachen organischen Basen, welche geringe oder keine alkalische Reaktion mit Indikatoren zeigen, können wegen der Hydrolyse ihrer Salze natürlich die Säure eines Metallsalzes niemals vollständig neutralisieren. Sie können daher nicht die starken Metallbasen, sondern nur die schwachen fällen, welche praktisch unlöslich in sehr verdünnter Säure sind. Der Niederschlag kann entweder das Hydroxyd oder ein basisches Salz sein. Alle analytischen Trennungen mit diesen schwachen Basen scheinen mit dieser Grundbedingung zusammenzuhängen. Das starke Reduktionsvermögen des Phenylhydrazins gibt ihr einen besonderen Vorteil in gewissen Fällen. 2. Die Versuche wurden vom Verf. mit Phenylhydrazin und Anilin ausgeführt. Diese beiden Basen sind von etwa derselben Stärke, Anilin ist etwas schwächer. Zu dieser Folgerung ist Verf. durch das Studium der Verseifung des Essigsäuremethylesters durch ihre Hydrochloride und auch durch ihr Vermögen, Metallhydroxyde zu fällen, gelangt. 3. Die Konzentration der freien Säure in Lösungen, aus welchen die Metallhydroxyde abgeschieden werden, muß ganz klein sein. Die berechneten Werte betragen nur einige  $\frac{1}{10}$ -mg für Volumina von 100—200 ccm. 4. Anilin fällt die vierwertigen und schwach basischen Elemente Titan, Zirkon, Cer und Thor sowohl, wie

auch die dreiwertigen Elemente  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , Al und  $\text{Cr}^{\text{III}}$  unter gewissen Bedingungen aus verdünnten und schwach sauren Lösungen quantitativ aus. Die Lösungen können Chloride, Nitrate oder Sulfate enthalten. Dieselben Feststellungen lassen sich auf Phenylhydrazin übertragen, ausgenommen daß Ceri- und Ferrisalze durch dieses Reagens zu Salzen relativ starker Basen reduziert werden, welche unvollständig oder überhaupt nicht ausgefällt werden. Zink, Cadmium, Quecksilber, Kobalt und Nickel bilden bei genügender Konzentration mit Phenylhydrazin schwer lösliche Additionsprodukte. Mit Anilin geben Zink, Cadmium und Quecksilber ähnliche Verbindungen. Die stark basischen Elemente, Magnesium, Baryum, Calcium, Strontium, Mangan und Eisen im Oxydulzustande, werden nicht gefällt. Wenn Beryllium allein zugegen ist, so wird es durch Anilin nicht gefällt, auch nicht durch Phenylhydrazin, ausgenommen aus Sulfatlösungen. Wirkliche Trennungen wurden, wie folgt, ausgeführt: Titan und Zirkon von Eisen; Titan, Zirkon und Thor von Beryllium. Die Trennung des Aluminiums von Eisen, wie sie von Campbell und Hess vorgeschlagen worden ist, wurde eingehender studiert. Eine doppelte Fällung ist bei allen diesen Trennungen ratsam. Die Trennungen von Eisen im Oxydulzustande hängen sowohl vom Reduktionsvermögen des Phenylhydrazins, wie auch von seiner schwach basischen Natur ab. Anilin kann hierbei nicht Verwendung finden, aber alle Trennungen vom Beryllium können in gleicher Weise gut mit Anilin bewirkt werden. 5. Phenylhydrazin trennt genau ganz kleine Mengen Tonerde (und wahrscheinlich auch die schwächeren Basen) von großen Mengen von Eisen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 421.) 7

### Über Pentosanbestimmungen.

Von E. Unger und R. Jäger.

Die Verf. geben weitere Einzelheiten der von ihnen empfohlenen Methode zur Bestimmung des Furfurols mittels Barbitursäure, besprechen das Verhältnis dieser Methode zur Phloroglucinmethode bei reinen, wie auch bei unreinen Substanzen bzw. in bezug auf Pentosen in Mischung mit Hexosen, Disacchariden und Polysacchariden und kommen zu folgendem Schluß: Die Beständigkeit der Barbitursäure-Furfurol-Verbindung, die Möglichkeit, schon aus dem Aussehen derselben sich von ihrer Reinheit zu überzeugen, und der Umstand, daß die Säure ausschließlich Furfurol fällt, dürften eine Anwendung der Methode empfehlenswert erscheinen lassen, besonders auch deswegen, weil man bei Verwendung von Barbitursäure keine störenden Nebenreaktionen zu fürchten hat, wie bei der Fällung mit Phloroglucin. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1222.) 7

### Eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde.

Von E. Riegler.

Als ein Gruppenreagens zum Nachweise von Aldehyden empfiehlt Verf. oxalsaures Phenylhydrazin. Bei der Ausführung werden 5 ccm einer höchstens 1-proz. Aldehydlösung mit 5 ccm Wasser und einer Messerspitze voll oxalsauren Phenylhydrazins versetzt. Man erwärmt die Mischung, bis alles gelöst ist, gibt 10 ccm einer 10-proz. Kalilauge hinzu und schüttelt kräftig um. Bei Gegenwart eines Aldehydes tritt schon während des Umschüttelns eine schöne Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Die Reaktion eignet sich auch zum Nachweise von Zucker im Harn, sowie zum Nachweise von Aldehyden in Spirituosen. Bei der Untersuchung von Zuckerharn wird 1 ccm Harn nach dem Verdünnen mit 10 ccm Wasser mit den genannten Reagentien versetzt, während man von Spirituosen 5 ccm mit derselben Menge Wasser verdünnt. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 168.)

Vergl. hierzu das Referat in Chem.-Ztg. Repert., 1903 27. 11. st

### Der Stickstoff in Proteinkörpern.

Von Thomas B. Osborne und Isaac F. Harris.

Nach einem vergleichenden Studium über die in der Literatur sich findenden Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in Proteinkörpern hat sich zwar ergeben, daß Hausmanns Methode<sup>6)</sup> unter bestimmten Bedingungen einheitliche Resultate gibt, aber sie ist doch noch in mancher Hinsicht ungenügend. Die Verf. haben nach folgender Methode schließlich gearbeitet: Etwa 1 g des Proteins wird mit 20-proz. Salzsäure gekocht, bis die Lösung nicht mehr die Biuretreaktion gibt, gewöhnlich 7—10 Std. Sie wird dann auf dem Wasserbade auf 2—3 ccm abgedampft und die meiste freie Salzsäure auf diese Weise entfernt. Die zurückbleibende Lösung wird in einen Kolben mit etwa 350 ccm Wasser gebracht und Magnesiamilch, welche durch langes Kochen von jeder Spur Ammoniak befreit ist, hinzugegeben bis zu schwachem, aber deutlichem Überschuß. Nach der Destillation und Bestimmung des Ammoniaks wird die Lösung durch stickstoffreies Papier filtriert und der so gesammelte Rückstand mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Der Stickstoff wird im Rückstande nebst Papier nach Kjeldahls Methode bestimmt. Das Filtrat wird auf 100 ccm eingeengt, auf 20° abgekühlt, 5 g Schwefelsäure werden hinzugegeben und danach 30 ccm einer Lösung, welche 20 g Phosphorwolframsäure und 5 g Schwefelsäure in 100 ccm enthält. Nach 24 Std. wird der Niederschlag abfiltriert und mit einer Lösung ausgewaschen, welche 2,5 g Phosphorwolframsäure und 5 g Schwefelsäure in 100 ccm enthält. Das Auswaschen wird derart ausgeführt, daß man den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas spült und wieder auf das Filter

<sup>6)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 1899. 27, 92.

zurückbringt, was man dreimal hintereinander ausführt, wobei man jedesmal die aufgegossene Menge der Waschflüssigkeit vollständig ablaufen läßt, ehe man die neue Menge aufgießt. Man erhält so etwa 200 ccm Waschwasser. Der im Niederschlag enthaltene Stickstoff wird dann bestimmt, indem man ersteren in einen Jenaer Kolben von 600 ccm Inhalt bringt und ihn 7 oder 8 Std. mit 35 ccm Schwefelsäure digeriert. Während der Digestion gibt man 3 oder 4 mal Kaliumpermanganatkrystalle hinzu. Der noch verbleibende Stickstoff, welcher hauptsächlich Monoaminosäuren angehört, wird gefunden, indem man die Summe der vorher gefundenen Stickstoffmengen von dem im Protein enthaltenen Gesamtstickstoff abzieht. Die Verf. haben nun Edestin, Legumin, Phaseolin, Legumelin, Leukosin, Vicilin, Conglutin, Corylin und andere Pflanzenglobuline nach dieser Methode analysiert und zum Teil beträchtliche Unterschiede im Stickstoffgehalte der einzelnen Globuline gefunden. Namentlich die Edestine zeigten solche bedeutende Abweichungen, daß nur die Globuline aus dem Hanfsamen und Ricinussamen als identisch angesehen und mit dem Namen „Edestin“ belegt werden dürfen. Ferner haben die Verf. den Stickstoff in den verschiedenen Gruppen in alkohol-löslichen Proteinen, in einigen Proteinen des Tierreiches (Casein, Ovalbumin, Conalbumin, Nucleovitellin usw.) bestimmt und sehr interessante Resultate erhalten. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 323.)  $\gamma$

### Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren.

Von P. A. Levene.

Nachdem Verf. festgestellt hat, daß Nucleinsäuren verschiedener Herkunft eine ziemlich ähnliche elementare Zusammensetzung haben könnten, war es wichtig, die Produkte der hydrolytischen Spaltung derselben zu vergleichen. Bei der Analyse wurde die Aufmerksamkeit auf folgende Substanzen gerichtet: die Kohlenhydratgruppe, die Purinbasen, die Pyrimidinderivate und schließlich die Anwesenheit des Glycerins. Entgegen Kossel und Neumann konnte Verf. kein leicht abspaltbares Kohlenhydrat in der Molekel der von ihm untersuchten Nucleinsäuren nachweisen. Die Furfuroreaktion fiel positiv bei den Säuren folgender Herkunft aus: Milz, Pankreas, Leber, Hefe, Tuberkelbazillen. Aus der Milznucleinsäure gelang es, ebenso wie aus der Pankreasnucleinsäure, Guanin und Adenin zu gewinnen; auch konnte Thymin aus der Milz und Pankreasdrüse dargestellt werden, dagegen konnte Verf. Glycerin nicht nachweisen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 402.)  $\omega$

### Die volumetrische Eiweißbestimmung im Harn.

Von Oskar Rößler.

Verf. hat vor einigen Jahren eine Methode ausgearbeitet, beruhend auf Messung der Höhe des trüben Ringes, der bei vorsichtiger Schichtung des Harns auf mit 2—3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzte verdünnte Essigsäure entsteht. Diese Methode hat 2 Übelstände: 1. Sie versagt bei Anwesenheit sehr großer Mengen Eiweiß; 2. es scheiden sich an der Berührungsstelle häufig gefärbte Eisenverbindungen aus, die die Beobachtung stören können. Der erste läßt sich durch geeignete Verdünnung des Harns vermeiden. Um auch den zweiten zu beseitigen, verwendet Verf. an Stelle von Ferrocyankalium neuerdings das von Jolles empfohlene Reagens: 2 g Bernsteinsäure, 1 g Quecksilberchlorid und 0,1 g Kochsalz in 50 ccm. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 335.)  $\text{sp}$

### Beitrag zur Verwendung von chromiertem Hautpulver bei den Gerbstoffanalysen.

Von G. Schweitzer.

Um zu prüfen, ob das Hautpulver durch die Behandlung mit Chromalaun von seinem Absorptionsvermögen einbüßt, wurden je 20 g Hautpulver mit 0,6, 0,75, 0,90 und 1 g Chromalaun behandelt und mit diesen verschiedenen Produkten die Nichtgerbstoffe einer und derselben Quebrachoextraktlösung bestimmt. Während sich nach der offiziellen Filtermethode 2,8 Proz. Nichtgerbstoffe ergaben, stieg die Menge derselben beim chromiertem Hautpulver mit der Menge des Chromalauns von 3,4 auf 7,7 Proz., woraus folgt, daß die Behandlung des Hautpulvers mit Chromalaun sein Absorptionsvermögen beeinträchtigt. Vergleiche der offiziellen Filtermethode mit gewöhnlichem und der Schüttelmethode mit chromiertem Hautpulver zeigten, daß bei beiden weder Traubenzucker, noch Rohrzucker, noch Dextrin, bei ersterer dagegen Gallussäure fast vollständig (93,5 Proz.), bei letzterer nur etwa zur Hälfte (44,7 Proz.) aufgenommen wird. Trotz der vorgeschriebenen Formalinbehandlung verdirbt das chromierte Hautpulver leicht und gibt lösliche Stoffe an das Filtrat ab, wodurch der Gehalt an Nichtgerbstoffen zu hoch gefunden wird. Verf. glaubt, daß Gallussäure der Hautblöße gegenüber nicht indifferent ist, und hält es deswegen für richtiger, den ganzen Gehalt eines Gerbmateriale an Gallussäure zu bestimmen, anstatt nur etwa die Hälfte, und bei der Analyse das gewöhnliche Hautpulver nicht durch das chromierte zu ersetzen. (*Ledermarkt, Collegium* 1903. 48, 54.)  $\pi$

### Ein Beitrag zur Hautpulver-Frage.

Von J. Paessler und Willy Appelius.

Als wesentliche Nachteile des von Weiß als Ersatz für das gewöhnliche Hautpulver vorgeschlagenen chromgaren Hautpulvers gelten den Verf. 1. die Verminderung des Absorptionsvermögens und 2. die geringere Haltbarkeit trotz des Chromierens. Das genau nach Vorschrift

chromierte Hautpulver erleidet schon nach 8 Tagen Zersetzung durch beginnende Fäulnis und liefert dann bei der Filtration infolge der Zunahme löslicher Substanzen und wegen seines geringeren Absorptionsvermögens zu hohe Zahlen für Nichtgerbstoffe. Schweitzer (*vorstehend*) hat gezeigt, daß das Hautpulver, je nach dem Chromierungsgrade, verschiedene Absorptionsfähigkeit für Gerbstoffe besitzt. Die Verf. wollten feststellen, wie Lösungen von Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker, Gallussäure und Milchsäure einerseits jede für sich, andererseits im Gemisch mit einem Gerbmateriale auszuge gewöhnlichem Hautpulver gegenüber bei der Filtermethode und Chromhautpulver gegenüber bei der Schüttelmethode sich verhalten. Hierbei zeigte sich, daß die ersten drei Substanzen weder von gewöhnlichem, noch von chromiertem Hautpulver, daß Gallussäure von gewöhnlichem Hautpulver bei der Filtermethode bedeutend stärker absorbiert wird als von chromgarem Hautpulver bei der Schüttelmethode. Mit Milchsäure quillt gewöhnliches Hautpulver sehr stark und gibt lösliche Substanzen ab, man findet deswegen zu viel nichtgerbende und zu wenig gerbende Substanz, beim chromierten Hautpulver tritt das Umgekehrte ein, man findet zu wenig Nichtgerbstoffe und zu viel gerbende Substanz und zwar um so mehr, je mehr Milchsäure in der ursprünglichen Lösung vorhanden war. Der einzige Vorzug, den das chromgare Hautpulver bietet, ist der, daß es bei säurehaltigen Gerbstofflösungen fast gar nicht quillt, im übrigen weist es dem gewöhnlichen Hautpulver gegenüber bei der Gerbstoffanalyse keine Vorteile, sondern sogar Nachteile (leichte Zersetzlichkeit im feuchten Zustande und dadurch bedingte Fehler) auf. (*D. Gerber-Ztg.* 1903. 46, No. 37—42.)  $\pi$

### Die Absorption von nicht gerbenden Substanzen durch Hautpulver und ihr Einfluß auf die Bestimmung des Gerbstoffs.

Von H. R. Procter und A. F. Blockey.

Es ist lange bekannt, daß einige Substanzen, welche nicht gerben, von Hautpulver aufgenommen werden. Um die hierdurch bei den verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung entstehenden Fehler zu vergleichen, wurde der Gehalt einer Gerbstofflösung, die so wenig wie möglich Nichtgerbstoffe enthielt, für sich und nach Zusatz einer bekannten Menge verschiedener Nichtgerbstoffe untersucht. Als Vertreter der Pyrogallolgerbstoffe wurde reinste Galluserbsäure und als Typ für Katecholgerbstoffe gereinigter Quebrachoextrakt verwendet und die Schüttelmethode mit chromiertem Hautpulver und gewaschenem gewöhnlichen Hautpulver mit der Filtermethode mit gewöhnlichem Hautpulver verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der durch Absorption der Nichtgerbstoffe verursachte Fehler ein erheblicher und allen Methoden gemeinsam ist, bei denen Hautpulver verwendet wird, wenn auch die Schüttelmethode hierdurch weniger beeinflusst werden als die Filtermethode. Alle Derivate der mehrwertigen Phenole werden höchst wahrscheinlich in großer Menge von Hautpulver absorbiert. — Versuche, Formaldehyd an Stelle des Chromalauns zu verwenden, um Hautpulver unlöslich zu machen, zeigten, daß ein befriedigenderes Filtrat erhalten wurde, wenn die Formaldehydlösung nur mit Wasser verdünnt und nicht mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht wurde. Das mit Formaldehydlösung behandelte, getrocknete Hautpulver zeigte eine befriedigende Absorption, die jedoch noch nicht die wünschenswerten Konstanz bei verschiedenen Versuchen hatte, dürfte aber dieselben Fehler betreffs der Absorption der Nichtgerbstoffe aufweisen wie die anderen Hautpulvermethoden. (*Ledermarkt, Collegium* 1903, 114, 124.)  $\pi$

### Die Absorption von Gerbstoff durch Filtrierpapier.

Von F. Austyn Blockey.

Die Korrektur für die Absorption des Gerbstoffes durch Filtrierpapier wurde bei verschiedenen Gerbmateriale und Papieren im Mittel für 50 ccm zu 5 mg gefunden, welche dem Gesamtlöslichen zuzurechnen sind. Bei einem Paket Filtrierpapier 590 von Schleicher & Schüll zeigte sich das erstaunliche Resultat, daß das Papier eine Substanz enthielt, welche in der Gerbstofflösung, nicht aber im Wasser löslich war, weswegen das Papier 590 für Gerbstoffanalysen nicht verwendet werden sollte. (*Ledermarkt, Collegium* 1903, 76.)  $\pi$

### Über Methoden zur raschen Bestimmung des Gerbwertes von Chrombrühen.

Von Edmund Stiasny.

Beim Zweibadverfahren handelt es sich um Ermittlung des Gehaltes gebrauchter Gerbbrühen an Bichromat und Säure. Ersteres wird durch Titrieren einer stark angesäuerten Lösung unter Zusatz von Jodkalium mittels Thiosulfates, letztere mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein nach Abzug des vom Bichromat verbrauchten Alkalis bestimmt. Man verwendet z. B. eine 5-proz. Thiosulfatlösung, von der 1 ccm = 0,01 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entspricht, ferner zur Säurebestimmung dieselbe Menge Brühe (20 bis 50 ccm) wie zur Chrombestimmung. Werden a ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge und b ccm 5-proz. Thiosulfatlösung verbraucht, so kommen für die anwesende Säure a—0,68 b ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge in Rechnung. Beim Einbadverfahren lassen sich einwandfreie Methoden zur raschen Bestimmung des Chromoxyds in den Brühen weniger leicht aufstellen, da die Basizität der letzteren sehr verschieden ist. Man kann die zur vollständigen Fällung des Chromoxydes nötige Menge  $\frac{n}{10}$ -Lauge durch Titration der heißen



Lösung unter Zusatz von Phenolphthalein messen. Unter der Voraussetzung, daß dem gerbenden Salze die Formel  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  zukommt, sind 4 Mol.  $\text{NaOH}$  auf 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erforderlich. Bei anderen Salzen ist auf Grund der gewichtsanalytischen Bestimmung ein für allemal der Umrechnungsfaktor festzustellen. Das spez. Gewicht usw. gibt bei gebrauchten Brühen durchaus keinen Anhalt für den gerberischen Wert der letzteren. (Gerber 1903. 29, 33.)  $\pi$

### Eine einfache, in wenigen Minuten ausführbare, technische reichlich genaue Methode zur Bestimmung der freien Chromsäure in Gerbbrühen (Zweibadverfahren).

Von Carl Dreher.

Man bringt 1 ccm der zu untersuchenden Chromkalium- oder Chromnatriumlösung in ein Reagensglas, danach 5 ccm einer 10-proz. Schwefelsäure und hiernach 10 ccm Äther und gibt dann noch 5 ccm Wasserstoffsperoxyd zu, schüttelt und läßt stehen. Durch Vergleich mit Chromkaliumlösung von bekanntem Gehalte läßt sich aus dem Grade der Blaufärbung des Ätherextraktes die Stärke der untersuchten Lösung erkennen. Bei Bestimmung des Chromgehaltes in Brühen, in welchen das Chrom als Chromoxyd vorhanden ist, werden einige ccm der Brühe abgemessen und unter Zusatz von Bromwasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat in einer Porzellanschale eingedampft und dann die gebildete Chromsäure wie oben ermittelt. (Ledermarkt, Collegium 1903, 111.)  $\pi$

### Zur Chromschüttelmethode.

Von V. Bögh.

Verf. beschreibt eine Abänderung der Schüttelmethode mit chromiertem Hautpulver, bei welcher er konstante und zum Teile sogar etwas niedrigere Resultate für die Nichtgerbstoffe als bei der Filtermethode erhalten hat. 7,5 g Hautpulver werden in einem genügend großen Becherglase mit einem Gemische von 10 ccm Chromalaunlösung (11,25 g Chromalaun zu 1 l) und 190 ccm destilliertem Wasser gut durchgeschüttelt und nach etwa 8 Std. noch einmal mit 10 ccm Chromalaunlösung versetzt. Nach 12 Std. wird das Ganze durch Leinwand abfiltriert, ausgerungen und in der Schüttelmaschine  $\frac{1}{2}$  Minute mit 200—250 ccm destilliertem Wasser kräftig durchgeschüttelt, wieder abfiltriert, noch einmal mit Wasser geschüttelt und gut ausgerungen, dann in einen mindestens 150 ccm fassenden Meßzylinder gebracht. In diesen gibt man 100 ccm der Gerbstofflösung, beseitigt etwa noch vorhandene Luftblasen und füllt bis zur 150 ccm-Marke mit destilliertem Wasser, gießt das Ganze in das Glas der Schüttelmaschine, schüttelt 10 Min. kräftig, filtriert durch Baumwolle und dampft 50 ccm vom klaren Filtrat ein. Da 7,5 g Hautpulver unter den obigen Verhältnissen 5 ccm Raum einnehmen, so ist eine Verdünnung der Gerbstofflösung von 100 zu 145 in Rechnung zu ziehen. Die hierbei erhaltenen Resultate deuten nicht darauf hin, daß die Chromierung in allen Fällen die Absorptionsfähigkeit des Hautpulvers herabsetzt. (Ledermarkt, Collegium 1903, 84.)  $\pi$

### Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Dégras.

Von A. Gawalowski.

Verf. hält die Simandsche Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung<sup>7)</sup> für fehlerhaft weil 1. die Neutralfette, Oxyfettsäuren und event. nicht trocknende Fettsäuren aus den Alkali- oder Kalkverseifungen alle zusammen als „Fette des Dégras“ bezeichnet werden; 2. weil durch Petroläther bei der vorgeschriebenen Anwendung und Filtration gerade die Oxyölsäuren und die festen Oxyfettsäuren teilweise im Filtrerrückstande zurückbleiben und derart der wesentlichste Fettstoff des Dégras, das ist der Dégrasbildner, nicht mitgewogen wird. Das spezifische Gewicht gibt nur Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Dégras, wenn neben Wasser und Asche bestimmt wird: 1. die Dichte des Dégras, wie die Ware vorliegt; 2. die Dichte nach Simand, jedoch mit Weglassung des Petroläthers; 3. die Dichte der unverseifbaren (Mineral-) Fette. Verf. beschreibt eine pyknometrische Methode zur Dichtebestimmung und eine praktische Bewertungsmethode von Dégras, welche letztere auf der Zunahme der in Petroläther unlöslichen Bestandteile, des Dégrasbildners, beruht, wenn mit diesem Dégras geschmiertes Leder 8 Tage an der Luft liegt. (Wiener Allgem. Gerber-Ztg. 1903, No. 2.)  $\pi$

Über die Bestimmung von Schwefel im Roheisen. Von Clarence A. Seyler. (The Analyst 1903. 28, 97.)

Über die Bestimmung von Glycerin in rohen Glycerinen. Von J. Lewkowitsch. (The Analyst 1903. 28, 104.)

Vollkommene Analyse des Ferrochroms. Von Emile Jaboulay. (Rev. génér. chim. pure et appl. 1903. 6, 210.)

Versuche über Filtration. Von G. F. Horsley. (Chem. News 1903. 87, 237.)

Über die Bestimmung des durch Lab gefällten Caseins. Von H. Droop Richmond. (The Analyst 1903. 28, 138.)

<sup>7)</sup> Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1893, II, S. 544.

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Verfahren zur raschen

### Bestimmung der Grenze der Schwefelung in einem Weine.

Von E. Chuard.

Man mißt von dem zu untersuchenden Weine mittels einer besonders geeichten Pipette das entsprechende Volumen bis zum Eichstrich von 20 mg ab und läßt die Flüssigkeit in ein Becherglas einlaufen, indem man die Ausflußöffnung der Pipette nahe an den Boden des Becherglases bringt. Sodann gibt man etwas Stärke hinzu, hierauf mit derselben Pipette 10 ccm verdünnte Schwefelsäure, schließlich möglichst rasch genau 3 ccm  $\frac{n}{50}$ -Jodlösung und rührt mit einem Glasstabe um. Wenn die Flüssigkeit blau wird und diese Farbe beibehält, so zeigt dies an, daß der Wein weniger als 20 mg schwefelige Säure in 1 l enthält. Wenn dagegen die Flüssigkeit, nachdem sie blau geworden ist, wieder rasch gelb wird, so kann man sicher sein, daß sie mehr als 20 mg schwefelige Säure in 1 l enthält. Im letzteren Falle macht man eine zweite Bestimmung, indem man dieses Mal ein Volumen mit der Pipette bis zum Eichstrich von 25 mg abmißt und wie soeben angegeben verfährt. Wenn dieses Mal der Zusatz von Jodlösung auch keine bleibende Blaufärbung hervorruft, so enthält der Wein mehr als 25 g freie schwefelige Säure, und in diesem Falle ist es angezeigt, das Verschwinden derselben zu verzögern, bis die Menge hinreichend klein geworden ist. Wenn bei der ersten Ausführung der Bestimmung die Blaufärbung nach Zusatz des Jodes eine kleinere Menge freier schwefeliger Säure, als erlaubt ist (in der Schweiz 20 mg in 1 l), angezeigt hat, so kann man zum genaueren Nachweise noch eine zweite Bestimmung mit einer Menge von Wein ausführen, die dem Eichstrich 15 mg an der Pipette entspricht. Falls man hierbei sofort eine Blaufärbung erhält, so ist die Menge an schwefeliger Säure kleiner als 15 mg; der Wein ist sehr wenig geschwefelt und verträgt eine weitere Schwefelung. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Chronique agric. du canton de Vaud 1903.)  $\pi$

### Über Wesen und Wirkung der Kohlensäure im Biere.

Von E. Hantke.

In Fortsetzung seiner früheren Arbeit<sup>8)</sup> hat Verf. in Gemeinschaft mit F. Kremer 21 Biere auf Schaumbildung, Schaumhaltigkeit und Mousseux geprüft und bei sämtlichen Bieren den Druck bei 10°, die Gesamtkohlensäure, sowie die gebundene Kohlensäure bestimmt. Hierbei wurden auch von sämtlichen Bieren eingehende Geschmacksproben genommen. Auch auf die Art der Flaschenverschlüsse, als welche Kork, Crown cork und Gummisiegel Verwendung fanden, wurde Rücksicht genommen. Es war jedoch nicht direkt ein Vorteil für den einen oder anderen Flaschenverschluß zu ersehen. Bei normalem Bier muß der Druck für die Trinktemperatur (10° C.) immer über  $6\frac{1}{2}$  Pfd. sein, die Gesamtkohlensäure mindestens 0,32 g und das Verhältnis von freier Kohlensäure zu gebundener annähernd 1:2 sein. Weiter werden die Beziehungen zwischen Mousseux und Schaumeigenschaften zu Druck und Gehalt an verschiedener Kohlensäure studiert, und dabei wurde gefunden, daß die Schaumhaltigkeit hauptsächlich von der Menge der gebundenen Kohlensäure abhängig ist. Um den Einfluß der Zusammensetzung des Bieres auf die Bindung der Kohlensäure kennen zu lernen, wurde von sämtlichen Bieren der Alkohol, das Gesamtextrakt, Eiweiß, Zucker, sowie der Gehalt an Hopfenharz bestimmt; es ergaben sich keine positiven Resultate, und es konnten in keiner Weise irgend welche Beziehungen gefunden werden. Eine Reihe von Versuchen über die Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure im Wasser und die verschiedenen Lösungen gaben folgende Resultate: Alkohol, selbst nur 4-prozentiger, löst mehr Kohlensäure als Wasser. Dextrin und Albumose haben Einfluß auf die Bindung von Kohlensäure, und Albumose scheint eine 10-fach größere Lösungsfähigkeit zu besitzen als Dextrin. Alkohol, Dextrin und Albumose haben in gemeinschaftlicher Wirkung sehr hohe Lösungsfähigkeit und lösen zusammen mehr als jeder einzelne Bestandteil in der gleichen Wassermenge. Die Temperatur trägt wesentlich zur Lösung der Kohlensäure bei, so daß man sicher sieht, daß die Bindung der Kohlensäure im Biere wesentlich von der Temperatur abhängig und jeder Grad Temperaturerniedrigung von wesentlichem Nutzen ist. Die Lösungszahlen von Kohlensäure in den Alkohol-Albumose-Dextrinmischungen entsprechen fast annähernd den für die entsprechenden Temperaturen bekannten Grenzzahlen an Gesamtkohlensäure in Bier und übertreffen wesentlich die im Biere gefundenen Zahlen für absorbierte Kohlensäure. (Letters on Brew. Hantke's Brew. School a. Labor. Milwaukee 1903. 2, 264.)  $\rho$

### Die Beurteilung des Pfeffers nach dem Gehalte an Rohfaser und Piperin.

Von A. Hebebrand.

Nach den Mitteilungen des Verf. können die in den deutschen „Vereinbarungen“ aufgenommenen Angaben, nach welchen der Rohfasergehalt eines reinen schwarzen Pfeffers zwischen 9 und 15 Proz. schwankt, nicht als Grundlage zur Beurteilung dienen, ob ein Pfeffer einen Zusatz von Pfefferschalen erhalten hat, denn einerseits hat v. Raumer reinen Pfeffer

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 307.

unter den Händen gehabt, dessen Rohfasergehalt bis 21 Proz. beträgt, andererseits enthält der billige Acheen, trotz seines sehr hohen Gehaltes an ätherischem Öl und ätherlöslichem Stickstoff, nach Winton, Ogden und Mitchell meist über 15 Proz. Rohfaser. Auch der in den Vereinbarungen angeführte Piperinegehalt, welcher 4,5—7,5 Proz. betragen soll, kann bei der Beurteilung eines Pfeffers nicht maßgebend sein, da die verschiedenen Verfahren zur direkten Piperinbestimmung keinen großen Wert haben. Nach dem Verf. verdient die Stickstoffbestimmung im nichtflüchtigen ätherischen Auszuge eines Pfeffers besondere Berücksichtigung. Mittels dieser Bestimmung sollten an einer Reihe reiner Pfeffersorten Zahlen gewonnen werden, welche bei Beurteilung von Pfeffer als Grundlage dienen könnten. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 345.) *st*

### Die Bestimmung der Schalen im gemahlten Kakao.

Von Paul Drawe.

Da über die Schwemmethode Filsingers genaue Einzelheiten der Ausführung noch nicht bekannt gegeben sind, beschrieb Verf. eingehend die Art und Weise, wie er die Trennung der Schalteile von den Kernteilen nach der Schwemmethode ausführt. Von dem Kakaopulver wägt er 2 g in einer Porzellanschale ab und verrührt sie mit 100 g Wasser. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe kocht Verf. nun auf und erwärmt so lange, bis vollständige Benetzung des Pulvers stattgefunden hat, und bis der Schaum, der von der am Pulver haftenden Luft herrührt, sich auf der Oberfläche gesammelt hat und schließlich vergangen ist. Dann überläßt Verf. den Brei 5 Minuten der Ruhe und gießt hierauf die obere Hälfte ab, füllt die Schale wieder mit kaltem Wasser, rührt um und gießt nach einigen Minuten ruhigen Stehens wieder ab; diese Manipulation wird so oft wiederholt, bis das Schwemmwasser klar ist und man die zurückgebliebenen schweren Teile des Kakaopulvers getrennt im Wasser schwimmen und sich auf dem Boden der Porzellanschale absetzen sieht. Sobald diese Erscheinung eingetreten ist, bringt Verf. die Teilchen durch lebhaftes Rühren des Wassers in der Schale in kreisende Bewegung, wartet so lange, bis Ruhe eingetreten ist, und gießt dann sofort das Wasser vom Bodensatz ab. Dieses Verfahren wiederholt Verf. so oft, bis das Wasser keine schwimmenden Bestandteile mehr enthält. Den Bodensatz bringt er hierauf in einen getrockneten und gewogenen Goochtiiegel, trocknet und wägt. Das auf diese Weise erhaltene Schalengewicht multipliziert Verf. mit 1,43, weil er gefunden hat, daß Kakaoschalen bei der oben beschriebenen Behandlung etwa 30 Proz. ihres Gewichtes durch Lösen und Wegschwemmen ihrer Bestandteile verlieren. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 161.) *β*

Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe. 1. Verminderung des Reduktionsvermögens von Dextroselösungen durch Barythydrat. Von A. Rössing. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 133.)

Puderkakaofälschung. Von P. Welmans. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 162.)

Über die Zusammensetzung einiger neuer Fleischkonservierungsmittel. Von R. Racine. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 163.)

Anatomie der Kulturvarietäten der Hirse. Von A. Winton. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 337.)

## 6. Agrikulturchemie.

### Produktionsbedingungen für Rübensamen.

Von Briem.

Verf. bespricht die Einflüsse des Bodens, der Düngung, der Fruchtfolge, der Pflege auf dem Felde und der Ernte, sowie endlich den ausschlaggebenden Einfluß des lokalen klimatischen und des Witterungscharakters. Für Samenrüben ist in jeder Hinsicht nur das beste gut genug. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 228.) *λ*

### Melasseschlempen-Dünger zu Zuckerrüben.

Von Strohmer.

Ausführliche Versuche unter verschiedenen Bedingungen zeigten, daß dieser Dünger in keiner Hinsicht einen höheren Wert hat als andere ähnlich zusammengesetzte Dünger, und daß er keinerlei spezifische Vorteile besitzt. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 195.) *λ*

### Kammkultur der Zuckerrüben.

Von Briem.

Verf. macht auf die neuerdings wieder mehr beachteten Vorteile der Kammkultur aufmerksam, namentlich auf den neuen Kammform-Apparat Büttners, der an jeder Drillmaschine nachträglich angebracht werden kann. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 778.) *λ*

### Rübenblätter-Konservierung.

Von Briem.

Verf. teilt mit, daß die Methode von Rosam, die er schon früher lobend erwähnt hat, sich auch weiterhin in jeder Beziehung bestens bewährte. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 754.) *λ*

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Eine Methode zur Darstellung von officinellm Mangandioxyd.

Von August Gotthelf.

Die vom Verf. zur Darstellung von officinellm Mangandioxyd angenommene Methode besteht in der Fällung des Oxydes aus einer Mangansulfatlösung durch Zusatz eines Gemisches aus Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Zu diesem Zwecke werden je 250 ccm einer Ammoniaklösung (10-proz.) und einer Wasserstoffsuperoxydlösung (3-proz.), verdünnt auf 1000 ccm, unter beständigem Rühren zu einer Lösung von 50 g krystallisiertem Mangansulfat ( $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ) in 1000 ccm Wasser hinzugesetzt. Nach mehrmaligem Auswaschen durch Dekantation wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht und das Waschen fortgesetzt, bis er frei von Sulfat ist, und bei 150° C. getrocknet. (Amer. Journ. Pharm. 1903. 75, 214.) *γ*

### Bemerkung über zwei Modifikationen

#### an der gewöhnlichen Formulierung der Kalomelinjektionen.

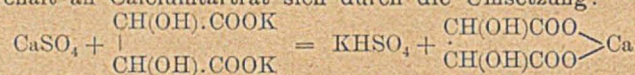
Von Danlos.

An Stelle des üblichen Vaselineöles wird Zuckersirup empfohlen. Die Injektionen sind dann weniger schmerzhaft und geben meist nicht zu Verhärtungen an der Injektionsstelle Anlaß. Ferner wurde an Stelle von Dampfkalomel weißes Präcipitat in Anwendung gezogen. Das Handelsprodukt bewirkte starke Reizungen, weil es, wie sich herausstellte, noch Salzsäure und Sublimat enthielt. Beide sollen durch Extraktion mit Äther entfernt werden. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 193.) *sp*

### Spontane Ausscheidung von Calciumtartrat aus Vinum Colchici.

Von H. Kunz-Krause.

Verf. beobachtete in einem Vinum Colchici eine krystallisierte Ausscheidung, die sich bei näherer Untersuchung als krystallisiertes Calciumtartrat erwies. Wenn auch das Vorkommen von Calciumtartrat neben Kaliumbitartrat in den Weintrauben bekannt ist, so dürfte doch die Menge nicht hinreichend sein, um späterhin aus fertigen Weinen auszukristallisieren. Die Erscheinung ist vielmehr wohl zurückzuführen auf die Verwendung eines zu stark gegipsten Weines, dessen schließlicher Gehalt an Calciumtartrat sich durch die Umsetzung:



erklärt. Verf. gibt dann noch folgendes Verfahren an, um für pharmazeutische Zwecke schnell zu prüfen, ob ein Xeres- usw. Wein nicht mehr Schwefelsäure enthält, als 2 g Kaliumsulfat in 1 l entspricht: Werden 20 ccm Wein kochend heiß mit 20 ccm einer Lösung versetzt, die in 1 l 2,804 kryst. Chlorbaryum ( $BaCl_2 + 2H_2O$ ) und 10 ccm HCl vom spez. Gew. 1,19 enthält, so darf die nach dem Erkalten abfiltrierte klare Flüssigkeit nur auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, nicht aber auf weiteren Zusatz von 1 ccm der Chlorbaryumlösung getrübt werden. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 314.) *s*

### Über eine wässrige Präparation von Menthol.

Von Brocadet.

Zur Herstellung einer solchen Präparation sind saponinhaltige Substanzen geeignet. Da aber z. B. die Quillajarinde auch giftige Stoffe enthält, so sind derartige Drogen zu vermeiden. Verf. empfiehlt Sarsaparillatinktur. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 196.) *sp*

### Zur Prüfung des Perubalsams auf Löslichkeit in Weingeist.

Von G. Weigel.

Reiner Perubalsam ist sowohl in 90-proz., wie in 96-proz. Weingeist und selbst in absolutem Alkohol nicht in allen Verhältnissen klar löslich. Die klare Lösung aus gleichen Gewichtsteilen Balsam und solchem Weingeist oder Alkohol wird durch Zusatz von mehr Weingeist allmählich getrübt, indem geringe flockige Abscheidungen eintreten. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 271.) *s*

### Zur Analyse des Flachswachses.

Von Camill Hoffmeister.

Wird die unversponnene Flachsfaser, wie sie die Hechelei verläßt, mit irgend einem der gebräuchlichen Fettextraktionsmittel, wie Äther, Benzin usw., behandelt, so erhält man eine mehr oder weniger grünlich gelbe Lösung, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine mehr oder weniger gefärbte Substanz von intensivem Flachsgeruch hinterläßt. Diese je nach der Darstellung weiße, gelbliche bis grünlich gelbbraune Masse von matted wachartigen Bruch ist spröde, erweicht bereits zwischen den Fingern und läßt sich kneten. Verf. hat dieses Flachswachs näher untersucht und folgende qualitative Zusammensetzung gefunden: Die Hauptmenge ist unverseifbarer Rückstand, bestehend aus einem Ceresin ähnlichen Kohlenwasserstoffgemenge, ferner aus Cerylalkohol und Phytosterin. Der übrige Teil ist ein Gemenge der verschiedenen Fettsäuren, und zwar waren darin nachzuweisen in Hauptmenge Palmitinsäure, außerdem Stearinsäure, ferner — nach den erhaltenen Oxysäuren zu schließen — Ölsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure. Überdies war noch eine kleine Menge eines scheinbar aldehydartigen, flüchtigen Körpers nachzuweisen, der jedoch infolge seiner geringen Menge nicht gefaßt werden konnte. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1047.) *β*

Über reinen und käuflichen Zibeth. Von Herbert E. Burgess. (The Analyst 1903. 28, 101.)

Kino: eine Untersuchung seiner Bestandteile. Teil I. Das behauptete Vorkommen von Kinoin im Malabar-Kino. Von Edm. White. (Pharm. Journ. 1903. 4. Ser. 16, 676.)

Handels Aloen. Von M. J. Wilbert. (Amer. Journ. Pharm. 1903. 75, 201.)

Zur Geschichte des Glycerins als Heilmittel. Von J. Hockauf. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 567.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Fermentreaktion und Wärmetönung.

Von R. O. Herzog.

Verf. hat die bisher bestimmten Wärmetönungen von einer Reihe von Reaktionen zusammengestellt, welche teils unzweifelhaft enzymatischer Natur sind, teils mit großer Wahrscheinlichkeit als Fermentreaktionen angesehen werden können. Er bemerkt dabei von vornherein, daß die Verbrennungswärme der Kohlenstoffverbindungen recht allgemein eine additive Eigenschaft darstellt, also mehr von Zahl und Natur der Atome in der Molekel als von deren Konstitution abhängig ist; insbesondere gewinnt diese Beziehung mit der Molekulargröße an Bedeutung. Da sich die untersuchten Reaktionen nur in einem relativ kleinen Temperaturintervall abspielen, läßt sich die Wärmetönung für die folgenden Betrachtungen als von der Temperatur unabhängig, also für konstant annehmen. Man kann auf Grund dieser meßbaren Größe die Fermentreaktionen einteilen in: 1. mit sehr geringer (Polyosen-, Glykosid-, Fett- und Eiweißkörper spaltende Fermente), 2. mit deutlich positiver (Gärungsfermente und Oxydasen), 3. mit negativer Wärmetönung (Reduktasen). Selbstverständlich kann dieser Einteilung nur biologischer Wert zukommen. Es ergibt sich aus derselben, daß die reinen Stoffwechselfvorgänge mit geringem oder keinem Energieverlust für den Körper verbunden sind, während die Organismen bei den Gärungen und Oxydationen bedeutende Wärmemengen gewinnen. Die noch wenig studierten Reaktionen entziehen Wärme. Existiert bei den hydrolytischen Spaltungen ein Gleichgewicht zwischen Spaltungsprodukten und gespaltener Substanz, dann ist dasselbe von der Temperatur nahezu unabhängig. Dagegen würde für Oxydationen (Gärungen) und Reduktionen gelten, daß das Gleichgewicht „durch eine Temperaturabnahme nach der Seite desjenigen Systems verschoben wird, dessen Bildung Wärme erzeugt“. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 383.)  $\omega$

### Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette.

Von Karl Braun und Emil C. Behrendt.

Die Verf. haben zunächst die Versuche von Connstein, Hoyer und Wartenberg<sup>9)</sup> mit Ricinussamen bestätigt; in neutraler Lösung bleibt die Spaltung der Fette bedeutend zurück hinter der in saurer Lösung. Weiter haben sie gleichartige Versuche mit dem dem Ricin in physiologischer Beziehung nahestehenden Abrin (aus *Abrus precatorius*, Samen Jequirity) angestellt, endlich auch Beobachtungen über die Brauchbarkeit des Emulsins, sowie des Glykosides von *Arctostaphylos uvae ursi*, des Arbutins. Sie fassen die erhaltenen Ergebnisse dahin zusammen, daß bei Abrin im Gegensatze zum Ricin in neutraler Lösung eine vermehrte Spaltung eintritt, daß aber bei Anwendung von Emulsin oder eines Glykosides eine Spaltung von Fetten und Ölen ausbleibt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1142.)  $\beta$

### Die alkoholische Gärung.

Von J. Aberson.

Aus den eingehenden Untersuchungen des Verf., welche sich auf den Einfluß der Glykose, des gebildeten Alkohols, der Kohlensäure, sowie der Temperatur auf die alkoholische Gärung erstrecken, ist folgendes hervorzuheben: Die alkoholische Gärung muß als eine monomolekulare Reaktion aufgefaßt werden, welche jedoch nicht nach logarithmischen Reihen verläuft, da dieselbe durch die ungünstige Wirkung der Glykose, sowie des gebildeten Alkohols beeinflusst wird. Bei der katalytischen Wirkung der Hefe spielt die Temperatur dieselbe Rolle, wie bei den meisten chemischen Reaktionen. Werden die Reaktionsprodukte nicht entfernt, so ist die Gärung keine vollständige, sondern es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, und zwar ist dieser schneller erreicht, als die Theorie voraussehen läßt, sobald man die Reaktionsprodukte der Gärung vorher hinzufügt. Der Gleichgewichtszustand der Gärung für eine gewisse Temperatur kann dadurch verschoben werden, daß man das Reaktionsprodukt in ein Bad mit niedrigerer Temperatur bringt. Eine Umkehrung der Reaktion, d. h. die Rückbildung von Glykose durch Einwirkung von Alkohol auf Kohlensäure bei Gegenwart von Hefe, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden; bewirkt wird die Reversion zweifelsohne durch die Zersetzung der Hefe und der Zymase durch proteolytische Fermente. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1903. 22, 78.)  $st$

## Die Azidität des Harns vom Standpunkte der Ionenlehre.

Von Rudolf Höber.

Unter Azidität kann man entweder die Menge, sowohl des dissoziierten, als auch des undissoziierten Wasserstoffes pro 1 l verstehen, die an Hydroxyl gebunden werden muß (Titrationsazidität), oder die Konzentration des dissoziierten Wasserstoffes (Ionenazidität). Es läßt sich theoretisch darlegen, daß diese Werte voneinander verschieden sein können. Versuche von P. Jankowsky, über welche Verf. berichtet, zeigen, daß sie es beim Harn in der Tat vielfach sind, und daß ihre Abweichungen von der Norm einander nicht parallel gehen. Wenn die Aziditätsbestimmung des Harns überhaupt von wesentlichem Nutzen für die Beurteilung besonderer Sekretionszustände der Niere oder eigentümlicher Verhältnisse im Stoffwechsel ist, so kann nach den bisherigen Kenntnissen die eine Methode so gut von Wert sein wie die andere; sie sind aber nicht vergleichbar. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 525.)  $sp$

### Zur Ammoniakausscheidung im Harn.

Von G. Landsberg.

Da Schwarz bei seinen Untersuchungen über den Ammoniakgehalt des Harns zu anderen Resultaten gelangte als die früheren Autoren, so unterzog Verf. diese Angaben einer Nachprüfung, indem bei einer Entleerung der Blase ein Teil des Harns in ein Chloroform enthaltendes Gefäß gelassen wurde, während der andere Teil ohne Chloroformzusatz blieb. Die Stickstoffbestimmungen in beiden Portionen ergaben, daß von einer Zersetzung des nicht konservierten Harns nicht die Rede sein kann. Ferner wurde noch festgestellt, wie hoch der Ammoniakgehalt in der Tagesmenge Harn war; derselbe schwankte zwischen 0,441 g und 0,757 g und betrug im Mittel 0,574 g Ammoniak. Die Angaben von Schwarz haben sich also als unhaltbar erwiesen, und es ist eine feststehende Tatsache, daß der  $NH_3$ -Gehalt des Harns auch nach Chloroformkonservierung keine wesentlichen Unterschiede von dem des nicht konservierten Harns darbietet, daß er mithin sicher nicht auf teilweiser Zersetzung des Harnstoffs außerhalb des Körpers beruht. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 460.)  $\omega$

### Über die Autolyse der Lymphdrüsen.

Von Alfred Reh.

Die Drüsen wurden mit Wasser unter Toluol 4 Wochen bei 30–40° digeriert. In der Verdauungsflüssigkeit fanden sich Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Thymin und Uracil. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 569.)  $sp$

### Über die Autolyse der leukämischen Milz.

Von O. Schumm.

Nach der in üblicher Weise unter Zusatz von Chloroform bewirkten Selbstverdauung wurden in der Lösung in relativ reichlicher Menge nur Lysin und Ammoniak gefunden, ferner Tyrosin und Leucin. Das Vorkommen von Arginin und Histidin blieb fraglich. Thymin war nicht vorhanden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 576.)  $sp$

### Über eine Glykothionsäure aus der Milz.

Von P. A. Levene.

Bei der Darstellung der Milznuclensäure nach seinem ersten Verfahren erhielt Verf. an Stelle des Glykogens eine andere Substanz, welche nicht die Farbenreaktion für Glykogen gab und Fehlingsche Lösung nur nach dem Erhitzen mit Mineralsäuren reduzierte. Beim Destillieren mit Salzsäure konnte man im Destillate Furfurol mit Phloroglucin, Orcin und essigsäurem Anilin nachweisen. Die Ausbeute an Furfurol schien aber gering zu sein. Da hier eine Polypentose vorzuliegen schien, versuchte Verf. das Osazon darzustellen. Dieses war in heißem Wasser und in Alkohol löslich und besaß einen Schmelzpunkt von 205° C. Es lag also hier keine Pentose vor. Weiter zeigte sich, daß die Substanz eine gepaarte Schwefelsäure war, die mit Barytwasser einen gelben Niederschlag gab, wie Schmiedeberg ihn als charakteristisch für Glykuronsäure betrachtete. Mit Orcinsalzsäure gab die Milzglykothionsäure eine prachtvoll violette Färbung, die sich von der gewöhnlichen Orcinprobe etwas unterscheidet, und die tagelang unverändert bleibt. Die Flocken, die sich allmählich ausscheiden, zeigen auch die prachtvolle violette Färbung. Die Lösung besaß die typischen Spektralstreifen für Furfurol. Die Substanz enthielt kaum merkbare Spuren von Phosphor. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 400.)  $\omega$

### Über einen Chinasäure in Protokatechusäure überführenden Pilz.

Von O. Emmerling und E. Abderhalden.

Schon früher hat Loew in einer sich selbst überlassenen Lösung von chinasäurem Kalk üppige Pilzwucherung und Bildung von Protokatechusäure sowie von Bernsteinsäure (aus zugefügtem Asparagin) beobachtet; bei Luftabschluß wurden statt der Protokatechusäure aliphatische Säuren gebildet. Die Verf. konnten unter gleichen Bedingungen niemals Bildung von Protokatechusäure beobachten, wohl aber nach Einimpfen fauler Fleischflüssigkeit in die mit 0,5 Proz. Pepton, 0,2 Proz. Kaliumphosphat und 0,1 Proz. Magnesiumsulfat versetzte Lösung. Aus der Gärflüssigkeit konnte neben anderen Mikroben der den Prozeß bedingende isoliert werden. Er scheint von allen bisher bekannten trotz des an-

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 8; D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3988.

scheinend regelmäßigen Vorkommens in faulem Fleische verschieden und wird als *Micrococcus chinicus* bezeichnet. Als besonders charakteristisch wird die lederartige Beschaffenheit der fast kreisrunden Kolonien auf Gelatineplatten in älteren Kulturen beschrieben. Milch wird zäh und allmählich zum Gerinnen gebracht. Die Verwandlung der Chinasäure in Protokatechusäure bei Luftzutritt geht bis zu 12 Proz. jener. Bei Luftabschluß ist sie nur gering, es treten dann aber auch keine anderen Zersetzungsprodukte auf. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. [II] 10, 337.) *sp*

#### Weitere Versuche zur Darstellung spezifischer Substanzen aus Bakterien.

Von L. Brieger und M. Mayer.

Die Gewinnung agglutinierbarer Substanzen aus Typhusbazillen gelang in besserer Ausbeute als früher durch 8—10 Wochen dauernde Behandlung mit Ammoniumsulfat, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt. Die Beachtung dieses Umstandes ist bei anderen Bakterien, welche nicht spontane Säurebildner sind, nicht erforderlich. Die weitere Behandlung der abfiltrierten Bakterienmasse erfolgte in der Weise, daß sie mit destilliertem Wasser, das durch sehr verdünnte Sodalösung deutlich alkalisiert war, 2 Std. geschüttelt, dann im Brutschranke bei 37° der Autolyse überlassen wurde. Die erhaltene Lösung, von Bakterienresten durch Zentrifugieren befreit, ist nicht toxisch, erzeugt aber bei Kaninchen außerordentlich hohe spezifische Agglutinationswerte des Serums. Nach Filtrieren durch Pukallfilter, mehr noch nach Dialyse ist diese Wirkung erheblich abgeschwächt. Der Agglutinationswert des Kaninchenserums steigt nach der erwähnten Behandlung schnell zum Maximum, sinkt dann allmählich ab und kann durch neue Injektionen nicht wieder zum Ansteigen gebracht werden. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 309.) *sp*

#### Notiz über das Kalomel und das Kochsalz.

Von Jules Regnault.

Die früher allgemein geltende Ansicht, daß beide Substanzen sich nicht miteinander vertragen, ist neuerdings wenig beachtet worden. Verf. berichtet über 2 Fälle, in denen der Genuß von Salz kurz nach Einnahme von Kalomel Vergiftungserscheinungen im Gefolge hatte. (*Bull. gén. de Thérap.* 1903. 145, 649.) *sp*

#### Die Beurteilung der Eiweißkörper nach Jolles.

Von E. Lanzer.

Verf. hat das von A. Jolles zur Unterscheidung der verschiedenen Eiweißgruppen vorgeschlagene Verfahren<sup>10)</sup> nachgeprüft, indem er Casein, Serumalbumin und Fibrin in schwefelsaurer Lösung mit 0,8-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydierte und in dem Reaktionsprodukte den Gesamtstickstoff, den Stickstoff der durch ätherische Oxalsäurelösung fällbaren Körper, sowie den Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlag ermittelte. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den von Jolles mitgeteilten Zahlen überein, d. h. während Casein und Serumalbumin 73 Proz. bzw. 79 Proz. Ureidstickstoff liefern, gibt Fibrin bei der Oxydation mit Permanganat nur 48 Proz. Ureidstickstoff. Ganz wichtig ist auch die Tatsache, daß der Oxalatniederschlag keine Spur Ammoniak enthält, sondern zweifellos aus oxalsaurem Ureid besteht. Bei der Oxydation mit Permanganat muß man besonders darauf achten, daß das Volumen der Flüssigkeit während des Kochens nicht unter 300 ccm sinkt, ferner, daß die Flüssigkeit von dem Punkte an, von welchem sich das Permanganat unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zersetzt, in schwachem Kochen erhalten wird. Die Oxydation darf nur langsam erfolgen, d. h. das Permanganat soll nur in geringen Mengen auf einmal und so lange zugesetzt werden, bis das abgeschiedene Mangansuperoxydhydrat auch nach 1/2-stünd. Kochen nicht mehr verschwindet. Die Arbeit von Schulze, welcher die Resultate Jolles' nicht bestätigen konnte, kann keineswegs als eine Nachprüfung des Jollesschen Verfahrens angesehen werden, da Schulze die Permanganatlösung auf einmal hinzugefügt hat, wodurch der Abbau der Eiweißmolekel ganz anders verlaufen muß. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1903. 6, 385.) *st*

#### Anthrasol, ein gereinigter farbloser Teer und seine therapeutische Verwertung. (Vorläufige Mitteilung.)

Von A. Sack und H. Vieth.

Der neue gereinigte Teer, dem die Verf. den Namen „Anthrasol“ gegeben haben, und welcher von der Chemischen Fabrik Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., dargestellt wird, ist ein leichtflüssiges, hellgelbes Öl, das im Aussehen von Olivenöl kaum zu unterscheiden ist, wohl aber den spezifischen Geruch des Teers besitzt. Will man das Anthrasol nicht purum in konzentriertem Zustande verwenden, so können Alkohol, Aceton, fette Öle, flüssiges Paraffin oder Vasogen als Verdünnungsmittel benutzt werden. Die therapeutisch wichtigsten Eigenschaften des Teers besitzt das Anthrasol in noch höherem Grade als die gewöhnlichen Teerarten. Mit der energischen und sicheren Wirkung des Anthrasols ist eine auffallende Reizlosigkeit verbunden, welche wohl besonders durch das Fehlen des Peches bewirkt wird. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Münchener med. Wochenschr. 1903, No. 18.) *c*

#### Über die therapeutische Verwendung des Dionins in der Praxis.

Von Eduard Thumen.

Nach den Erfahrungen des Verf. besitzt das von E. Merck-Darmstadt hergestellte Dionin (salzsaures Äthylmorphin) eine ausgesprochen schmerzstillende Wirkung und übertrifft in dieser Beziehung sowohl Morphin, wie auch Codein. Ein besonderer Vorzug vor den letzteren gebührt ihm aber aus dem Grunde, weil es frei von Nebenwirkungen ist und infolge seiner geringen Giftigkeit unbedenklich in größeren Dosen angewendet werden kann. Zu seinen Gunsten spricht ferner der Umstand, das es infolge seiner Leichtlöslichkeit im Wasser sehr schnell im Körper diffundiert und dadurch schneller wirkt als die beiden genannten Präparate. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der klin.-therap. Wochenschr. 1903, No. 12.) *c*

#### Das Yohimbin (Spiegel) als lokales Anästhetikum, besonders in der Behandlung der Ohren- und Nasenerkrankungen.

Von Haike.

2-proz. Lösung des Chlorhydrates bewirkt in der Nase vollständige Anästhesie, wenigstens an der Oberfläche. Diese Lösung wird ohne jeden Nachteil vertragen, verdient daher den Vorzug vor Cocain überall da, wo durch Erfahrung oder nach Lage der Dinge dessen Nebenwirkungen zu erwarten sind. Yohimbin (Spiegel) hat ferner den Vorzug, daß es keine Anämisierung der Schleimhäute bewirkt, was für manche Fälle von Wert ist. Will man aber zugleich Anämisierung haben, so gelingt dies leicht durch Zufügung von Adrenalin. Für das Ohr bevorzugt Verf. eine 1,5-proz. Lösung in 30-proz. Alkohol. (*Therapie d. Gegenw.* 1903. 5, 224.) *sp*

#### Über die narkotische und krampferregende Wirkung aliphatischer und aromatischer Säuren und ihrer Amide.

Von Paul Harrass.

Die Untersuchungen betreffen Salicyl-, Zimt-, Valerian-, Milch-, Essig- und Benzoesäure. Beim Kaltblüter bewirken die aliphatischen Säuren und Benzoesäure vorwiegend wachsende Bewußtseinsstörung und Benommenheit, daneben Krampferscheinungen von schwankender Intensität, die meist reflektorisch ausgelöst zu sein scheinen. Durch Salicyl- und Zimtsäure werden zentrale Lähmung der Motilität, der Reflexe, der Atmung und des Herzens bewirkt. Fettsäuren und Benzoesäure sind für Kaninchen wenig wirksam; die Symptome sind häufiges Auftreten von Respirationsstörung (gesteigerte Atemfrequenz, Dyspnoe), meist Zittern, Ataxie, leichte Krämpfe; Baldriansäure bewirkt außerdem Schwächung auf motorischem Gebiete bis zu fast völligem Schwinden spontaner Bewegung. Salicyl- und Zimtsäure bewirken dasselbe, letztere außerdem noch Herabsetzung der Reflexe und Sensibilität und motorische Lähmung, letztere bei Salicylsäure durch kolossale Krämpfe verdeckt. Die Narkose am Warmblüter tritt zunächst bei den Amiden niederer stärker hervor als durch die Säuren, mit Ausnahme der Milchsäurederivate. Die dabei häufigen Krampfstände, z. T. genau den Typus der NH<sub>3</sub>-Krämpfe aufweisend, sind beim Warmblüter am ausgesprochensten bei den in der Aminogruppe zweifach äthylierten Amidinen. Daß es sich bei den Krampferscheinungen wesentlich nicht um NH<sub>3</sub>-Wirkung handeln kann, geht, abgesehen von der ähnlichen Wirkung der Säure selbst, aus einem Vergleich der Schwellenwerte mit denen des NH<sub>3</sub> hervor. Die Geltung der Meyer-Overtonschen Hypothese wurde für die narkotische Wirkung geprüft. Es ergaben sich der Verteilungskoeffizient zwischen Öl und Wasser f/w und der Schwellenwert s für:

	f/w	s
Valerdiäthylamid . . .	5,7965 . . .	0,00584
Valerdimethylamid . . .	0,4163 . . .	0,0196
Valeramid . . .	0,313 . . .	0,111
Valeräthylamid . . .	0,2536 . . .	0,02
Lactidiäthylamid . . .	0,154 . . .	0,142
Natr. salicyl. . . . .	0,108 . . .	0,25

(*Arch. intern. Pharmacodyn. et Thérap.* 1903. 11, 431.) *sp*

#### Beiträge zur

#### Kenntnis der Ipecacuanha. II. Teil. Über die Ipecacuanhasäure.

Von Tokuye Kimura.

Die emetische Wirkung der Ipecacuanha wird hauptsächlich durch die Alkaloide derselben bedingt, während im Gegensatze dazu die antidysentrische durch jene gestört wird. Infolgedessen hat Pulvis radices Ipecacuanhae deemetinisatae eine stärkere Wirkung auf den Darm. Man war daher berechtigt, anzunehmen, daß die darin enthaltene Ipecacuanhasäure es wäre, die die Wirkung bedingte, was experimentell vom Verf. geprüft wurde. Die Säure wurde aus dem alkaloidfreien Pulver hergestellt und wird vom Verf. als eine braune, sehr bittere, hygroskopische, sauer reagierende, amorphe Masse beschrieben. Sie ist in warmem Wasser, in Alkohol und in Isobutylalkohol leicht löslich. Die Untersuchung ihrer Reaktionen ergab als wichtigste Punkte die folgenden: In Gelatine-, Agar- und Blutlösung erfolgt keine Fällung. Hautpulver wird in keiner Weise beeinflusst. Mit Eisenchlorid tritt eine Grünfärbung ein, welche sich bei Zusatz von Salpetersäure violett bis schwarz färbt. Durch Hydrolyse (Spaltung mit Salzsäure) wird daraus Glykose abgeschieden. Durch Analysen gelangte Verf. zur Formel C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> oder einem Multiplum

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 14.

derselben. In vitro setzt die freie Säure Oxyhämoglobin in Methämoglobin um, die neutralisierte hat diese Wirkung dagegen nicht. Es wurden weder bei Kaltblütern, noch bei Warmblütern irgend welche Vergiftungserscheinungen beobachtet und in nur sehr geringem Maße Gefäßkontraktionen konstatiert. Weder die Ipecacuanhasäure, noch überhaupt irgend ein wässriges Dekokt der alkaloidfreien Wurzel zeigte eine adstringierende Wirkung. Es konnte auch kein bakterizider Einfluß gegenüber Dysenteriebazillen (Shiga) bemerkt werden. Der Wert, den die Droge in antidysenterischer Hinsicht aufzuweisen hat, scheint mehr auf die Stärkemehlmassen als auf die Säure zu beziehen zu sein. Letztere wirkt wahrscheinlich höchstens als Amarum. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 11, 405.) *sp*

### Wirksamer Bestandteil des Filix-Extraktes.

Von R. Kobert.

Verf. betont, daß von ihm zuerst nachgewiesen wurde, daß selbst eine sehr große Gabe von amorpher Filixsäure ohne weitere Zusätze beim bandwurmkranken Menschen ohne Erfolg ist. Er habe ferner zuerst bewiesen, daß das ätherische Filixöl schon bei großer Verdünnung auf verschiedene wirbellose Tiere, und z. B. auch auf den Bothriocephalusbandwurm, lähmend einwirkt. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 387.) *s*

Untersuchungen über natürliche und künstliche Milzbrandimmunität. III und IV. Von Oskar Bail und Alfred Pettersson. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 756.)

Untersuchungen über die verschiedenen Agglutinine des Typhuserums. Von A. Joos. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 762.)

Über die Wirkungsweise des Antitrypsins des Bluteserums. Von M. Ascoli und C. Bezzola. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 783.)

Das Verhalten des antitryptischen Vermögens des Bluteserums bei der croupösen Pneumonie. Von M. Ascoli und C. Bezzola. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 391.)

Zur Frage der Glykuronsäure-Ausscheidung. Von M. Bial und F. O. Huber. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 405.)

Über die therapeutischen Indikationen des Scopolaminum hydrobromicum (zugleich ein Beitrag zur Schneiderlin-Korffischen Narkose). Von Martin Kochmann. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 202.)

Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung der Lösungen der Kalisalze. II. Mitteilung: Über die Wirkung der Kalisalze auf die Herz- und Gefäßmuskeln. Von Giuseppe Astolfoni. (Arch. internat. Pharmacodyn. et Thérap. 1903. 11, 381.)

Erfahrungen mit Stypticin. Von Johann von Csiky. (D. Med.-Ztg. 1903. No. 26.)

Gelatine, ihre Gefahren und ihr Wert in der Therapie. Von Heinrich Doerfler. (Therapie Gegenw. 1903, Heft 3.)

Die Verwendung des Wasserstoffsperoxydes in der ärztlichen Praxis. Von Mankiewicz. (Allgem. med. Central-Ztg. 1903, No. 10.)

Das Hydrogenium peroxydatum purissimum Merck und Jodopin Merck in der Behandlung von Haut- und Geschlechtskrankheiten. Von C. Ravasini. (Boll. delle malattie venere etc. 1903. 4, No. 1.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Das Ätzensublimat und das Formaldehyd in der Desinfektionspraxis.

(IV. Mitteilung.)

Von F. Abba und A. Rondelli.

I. Das Ätzensublimat. Versuche zeigten, daß eine sichere Desinfektion von Zimmerwänden erst mit 10-prom. Lösung erreicht wird, während für Fußböden, wohl wegen der gleichmäßigeren Ausbreitung, nur 5-prom. erforderlich ist. Da durch die stärkere Konzentration Tapeten mit geringen Ausnahmen noch nicht leiden, so wird diese jetzt in Turin zur Wohnungsdesinfektion ausschließlich verwendet. Die Wände müssen, um gleichmäßige Ausbreitung der Flüssigkeit zu erzielen, nicht besprengt, sondern gewaschen werden. II. Formaldehyd. Es wird die Turiner Anlage beschrieben, in welcher nur solche Gegenstände, die keine Wasserdampfsterilisation vertragen, der Wirkung von Formaldehyddämpfen ausgesetzt werden. III. Formaldehyd zur Desinfektion von Wohnräumen. Gegenüber Flügge werden noch einmal die Gründe betont, welche Formaldehyd als alleiniges Wohnungsdesinfizient, wenigstens für italienische Verhältnisse, nicht zuverlässig genug erscheinen lassen. Da es für die vom technischen Personal auszuführenden Desinfektionen aber schwierig und bedenklich erscheint, die Auswahl zwischen mehreren Mitteln je nach Art der Infektion freizugeben, so bleiben die Verf. Anhänger des sicherer wirkenden Sublimates. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 821.) *sp*

### Untersuchung über die bakterizide Wirkung in Alkohol gelöster Desinfizienten auf Bakterienkulturen.

Von Engels.

In vorangehenden Abhandlungen hat Verf. die günstigen Wirkungen 2-proz. alkoholischer Lösungen von Lysoform, Bacillol und Sublamin gegenüber wässrigen Lösungen derselben Desinfizienten bei der Händedesinfektion geschildert. Die vorliegenden Versuche gelten der Frage, ob diese Überlegenheit sich auch gegenüber Bakterienkulturen nach-

weisen läßt. Dies war in der Tat in einer großen Anzahl von Versuchen sowohl mit Kulturen verschiedener Bakterien in flüssigem Medium, als auch mit an Seidenfäden und Granaten angetrockneten der Fall. Eine Ausnahme bestand nur für die Wirkung von Sublamin auf an Seidenfäden angetrocknete Staphylokokken. Im allgemeinen ist aber die hier nachgewiesene Überlegenheit zu gering, um allein den bedeutenden Unterschied der Wirkung bei der Händedesinfektion zu erklären. Es kommt vielmehr sicher noch die fettlösende und luftverdrängende Wirkung des Alkohols in Betracht. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 786.) *sp*

### Über die Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens bei der Abwasserreinigung.

Von O. Kröhnke.

Die Ausführungen des Verf. über die Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens dürften den Beweis erbringen, daß von einer bedeutenden Entfaltung der Adsorptionskräfte bei dem Oxydationsverfahren nicht die Rede sein kann, von Absorption ganz zu schweigen. Die Hauptwirkung wird, wie das schon die Versuche von Frankland und Warrington ergeben haben, in Oxydationserscheinungen zu suchen sein, sei es mit oder ohne Beihilfe von Mikroorganismen. Zu derselben Schlußfolgerung, daß die sogen. Absorptionstheorie unhaltbar ist, ist Prof. Dr. Vogel gelangt<sup>1)</sup>. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Zeitschrift „Das Wasser“ 1903, Heft 6.) *c*

### Über die Gruppe des Bacillus proteus vulgaris.

Von Richard Weber.

Es wurden in einer Anzahl von Proteuskulturen 3 verschiedene Stämme gefunden, die biologisch nur geringe Verschiedenheiten aufweisen, bei der Agglutination aber scharfe Differenzen erkennen ließen. Jene machen sich im Verhalten gegen Zuckerlösungen, sowie in Indol- und Nitritbildung geltend. Die Unterschiede im Gärvermögen, die übrigens nur in Bouillon, nicht in Cohnscher Nährlösung hervortreten, verlieren sich bei längerer Züchtung. A bildet nur Nitrit, C nur Indol, B keines von beiden. Es ist danach Proteus vulgaris nicht als einheitliche Art, sondern als Gruppe zu betrachten. (Zentralbl. Bakteriol. [I] 1903. 33, 753.) *sp*

### Über die in der normalen Milch vorkommenden Bakterien und ihre Beziehungen zu dem Käseerigungsprozesse.

Von Ed. v. Freudenreich und J. Thöni.

Es wurden meist nur Kokken gefunden, von denen ein Teil die Gelatine verflüssigt. Da nun auch in frischen Emmenthaler Käsen ein solcher beobachtet worden ist, dem auf Grund seiner peptonisierenden Eigenschaften ein Einfluß auf die Käseerigung zugeschrieben wurde, so lag es nahe, den verflüssigenden Eutermikrokokken eine ähnliche Rolle beizumessen. Sie wurden deshalb in möglichst großer Zahl isoliert. Es sind 4 Haupttypen zu unterscheiden, die, ebenso wie ein aus gutem Käse isoliertes Bakterium, eingehender beschrieben werden: I. Stark verflüssigende Kokken mit gelbem Pigment (2 Varietäten). II. Verflüssigende Kokken mit weißem Pigment (3 Varietäten). III. Stark verflüssigende Kokken mit weißem Pigment, auf Agar kaum sichtbar. IV. Verflüssigender Kokkus mit weißem Pigment, dem aus Käse isolierten am nächsten stehend, bewirkt auf Milchagar Aufhellung des Nährbodens in der Nähe des Impfstrichs. Während der aus Käse isolierte Kokkus wieder, wie schon früher, starke Caseinlösung in Versuchskäsen bewirkte, ist dies für die anderen Arten nur in geringem Maße der Fall, und in Erzeugung käseartigen Geschmacks näherte sich nur der Typus IV dem Käsekokkus. Mit ihm sollen noch weitere Versuche gemacht werden. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [II] 10, 305, 337.) *sp*

Versuchsplan für die Anwendung des biologischen Prozesses auf die Reinigung der Zuckerfabrikabwässer. Bisher bekannte Resultate. Von A. Calmette. (Rev. d'Hygiène 1903. 25, 233.)

Die Zusammensetzung von verschiedenen Tieren herrührender Tuberkelbazillen. Von E. A. de Schweinitz und M. Dorset. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 358.)

## 12. Technologie.

### Versuche mit Sicherheitssprengstoffen.

Von Beyling.

Auf der berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke sind von neuem Versuche mit Sicherheitssprengstoffen auf Anordnung der Westfälischen Berggewerkschaft vorgenommen worden, um festzustellen, welche Sprengstoffe in Schlagwettern und Kohlenstaubgemischen verwendet werden können, ohne eine Explosion oder eine Zündung des Staubes herbeizuführen. Richtiger würde man sagen, bis zu welchen Ladungsmengen können diese Sicherheitssprengstoffe verwendet werden, ohne zu zünden. Die meiste Gefahr in der Grube bieten Schüsse, die nicht reißen, d. h. bei denen die bei der Detonation entwickelte Wärme nicht in Arbeit umgesetzt wird, sondern die mit hoher Temperatur aus dem Bohrloche auspeifen. Um diese Verhältnisse nachzuahmen, wurde ein eiserner Mörser mit einer Höhlung von 575 mm Tiefe und 68 mm Durchmesser

<sup>1)</sup> „Das Wasser“ 1902, 66.

eingebaut und daraus Schüsse in ein explosives Schlagwetter und Kohlenstaubgemisch abgetan. Die Versuchsschüsse waren nicht besetzt. Man begann mit mittelstarken Ladungen und variierte um je 50 g. Von den 17 zur Untersuchung verwendeten Sprengstoffen waren das Wittenberger Wetterdynamit, Kohlenkarbonit und Karbonit I sicher bis zu 1000 g Ladung (Ladungen über 1000 g wurden nicht untersucht), Karbonit II bis 850 g, Phönix I 700 g, Ammoniumkarbonit 550 g, wettersicheres Gelatine-Dynamit Ia 500 g, Roburit I A 500 g, Dahmenit A 400 g, Ammoniumkarbonit I 350 g, Gelatine-Dynamit 300 g, Roburit I C 250 g, Westfalit und Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver zündeten schon unter 50 g. Gleichzeitig wurden Brisanzmessungen nach der Trauzlschen Bleimörserprobe vorgenommen mit je 10 g Sprengstoff und einer Sandbedeckung, deren Resultate ebenfalls mitgeteilt sind. Die Brisanz der meisten untersuchten Sprengstoffe ist nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  so groß wie die von gewöhnlichem Gelatine-Dynamit. (Glückauf 1903. 39, 434.) *u*

### „Neue Divisorten.“

Von W. Eitner.

Die aus dem mexikanischen Staate Oaxaca teils in natura teils in Extraktform exportierte Cascalotte ist eine Diviart mit großen Schalen und dicken Fruchthülsen, welche sehr reich an Gerbstoff sind (z. B. 56,8 Proz. gerbende Substanz). Einen höheren Gerbstoffgehalt zeigt nur eine süd-amerikanische Diviart, in welcher 64,31 Proz. gerbende Substanz gefunden wurden. Wegen des hohen Gerbstoffgehaltes und dessen Qualität sind diese Divisorten sehr schätzenswerte Gerbmateriale. (Gerber 1903. 29, 3.) *π*

### Verteilung der Heizfläche bei Mehrkörpern.

Von Claaßen.

Verf. bemerkt gegenüber Willaime, daß dessen Rechnungen ganz unrichtig sind, weil er von dem längst experimentell als völlig falsch erwiesenen Grundsatz ausgeht, der Wärmetransmissions-Koeffizient sei bei wechselnden Temperaturgefällen und Siedepunkten der Lösungen konstant. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 1056.) *λ*

### Gegenstromkondensation.

Von Schwager.

Verf. knüpft an den von Lippmann beschriebenen Fall an, bespricht die einschlägigen Verhältnisse (namentlich die für Rohzuckerfabriken gültigen) und erörtert die von ihm selbst schon seit langer Zeit vorgeschlagenen und praktisch stets bewährt befundenen Konstruktionen. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 477.)

*Die Annahme des Verf., die von Lippmann beschriebenen Erscheinungen betreffen einen Weißschen Gegenstrom-Kondensator, ist irrtümlich, die betreffende Schlußfolgerung daher ebenfalls.* *λ*

### Über kontinuierliche Diffusion von Hyros-Rak.

Von K. Andrlík.

Verf. beschreibt nach einer historischen Übersicht über verschiedene ähnliche Einrichtungen die Konstruktion dieser auf dem Prinzip der Robertschenschen Diffusionsbatterie beruhenden Apparate. Eine eingehende Beschreibung kann hier nicht gegeben werden. Die vom Verf. mit dieser Methode unternommenen Versuche zeigen, daß die Apparate im ganzen die versprochenen Leistungen erfüllen. Die Diffusion in den einzelnen Diffuseuren vollzieht sich stufenweise und abgesondert in den Auslaugerräumen. Es resultieren 40—45 Proz. ausgelaugte und ausgepreßte Schnitzel, die 15—16 Proz. Trockengehalt und 1 Proz. Zucker enthalten. Man verbraucht nur 40 Proz. Wasser auf verarbeitete Zuckerrüben. Bei der Diffusion Hyros-Rak gibt es kein Abfallwasser, und der Saft zeigt große Dichte, 16—18° Bg., bei derselben Reinheit wie bei jedem Rübenbrei; er läßt sich durch die 3-fache Saturation zu ganz normalem Dicksafte reinigen, und es bildet sich kein Invertzucker. (Listy cukrovarnické 1903. 21, 341.) *je*

### Gärung in der Diffusion.

Von Saillard.

Verf. isolierte ein Ferment, das erst durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 95° C. getötet wird und Zucker unter Entwicklung von Buttersäure, Butylalkohol und Wasserstoff vergärt. Zur Abhilfe wurde (in 2 Fabriken) in den viertletzten Diffuseur auf je 1000 kg Rüben 1—1,5 l einer Natriumbisulfidlösung von 34° Bé. oder einer Calciumbisulfidlösung von 11° Bé. eingeführt. (Sucr. indigène 1903. 61, 535.) *λ*

### Neues Saftgewinnungs-Verfahren.

Von Steffen.

Nach diesem Verfahren werden grob geschnitzelte Rüben mit großen Mengen fast siedenden Saftes zusammengebracht, wodurch die Zellen rasch vollständig aufgeschlossen werden und eine besondere Struktur annehmen, die sofortiges, fast verlustloses Abpressen in Schnitzelpressen und dergl. ermöglicht. Man erhält einerseits 25—28 Proz. Preßrückstände, die leicht zu trocknen sind und ein vorzügliches, sehr leicht verdauliches Futter ergeben, da sie noch einen großen Teil des Zuckers der Rübe und nur wenig veränderte Eiweißstoffe enthalten; andererseits verbleibt ein Saft, der um 3—4 Einheiten reiner ist als Diffusionsaft, bis 18° Brix besitzen kann und sich leicht auf beste Ware weiterverarbeiten läßt. Verf. will beobachtet haben, daß die Rübe, analytisch nach analoger

Methode untersucht, bedeutend mehr Zucker enthält als nach den richtig ausgeführten, besten bisherigen Verfahren, und folgert hieraus, daß bisher große Mengen Zucker im Betriebe verloren gingen, die sein Verfahren gewinnt. (D. Zuckerind. 1903. 28, 771.)

*Für letztere Behauptung fehlt es bisher an wissenschaftlich strengen Beweisen, die gegenüber den Arbeiten von Claaßen, Herzfeld, Pellet, Zamaron und anderen jedenfalls durchaus erforderlich wären.* *λ*

### Elektrolytische Saffreinigung.

Von Murphy.

Dieses amerikanische Verfahren benutzt Elektroden aus einer Art Magnalium und soll zu den großartigsten Hoffnungen berechtigen. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 18.)

*Nach dem Fiasko der bisherigen Methoden dieser Art, namentlich der mit so ungeheurer Reklame angekündigten Say-Grammeschen, ist jedenfalls die größte Vorsicht geboten!* *λ*

### Krystallisation unter Druck.

Von Delafond.

Verf. glaubt, unter genügendem (z. B. durch Kohlensäure bewirktem) Drucke allmählich alle Lösungen, auch Melassen, zum völligen Krystallisieren bringen zu können, hat aber praktische Erfolge allerdings noch nicht erzielt. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 1057.) *λ*

### Dampfdecke für Zucker.

Von Deutsch.

Von der Tatsache ausgehend, daß Dampf, der sich ausdehnt, ohne dabei Arbeit zu leisten, eine gewisse Überhitzung erfährt, hat Verf. ein kleines Ventil konstruiert, das den Deckdampf auf die einfachste Weise völlig zu trocknen und in diesem Zustande unmittelbar in die Zentrifuge einzuführen gestattet. Das Verfahren hat sich praktisch schon trefflich bewährt. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 250.) *λ*

### Biologische Zuckerverluste.

Von Abraham.

Entgegen Claaßen bleibt Verf. bei seiner Meinung, die unbestimmten Polarisationsverluste seien Zuckerverluste und zu etwa 90 Proz. biologischer Herkunft. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 781.) *λ*

### Das Separationsverfahren.

Von Steffen.

Nach diesem Verfahren, das einfacher und weniger empfindlich gegen höhere Temperaturen des Kühlwassers ist als das frühere Ausscheidungsverfahren, empfiehlt Verf., entweder die Melasse oder unmittelbar den Grünsirup zu entzuckern; der Zuckerkalk dient zur Scheidung, und man erhält nur Erstprodukt von bester Qualität und andererseits Abfalllauge (1000—1250 Proz. des verarbeiteten Sirups), die man den Abflußwässern beimengen kann. Der Zuckerverlust auf Rübe beträgt nur 0,1—0,15 Proz., die Verwertung von 100 kg Melasse 12 M. (D. Zuckerind. 1903. 28, 769.)

*Die Zumischung der Abfalllaugen zum Abflußwasser dürfte heutzutage kaum statthaft und empfehlenswert sein. — Eine Verwertung von 100 kg Melasse mit 12 M bei einem Rohzuckerpreise von 18,60 M scheint sehr überraschend. Die Versprechungen der ausführenden Maschinenfabriken, aus Rüben von 15 Proz. Zuckergehalt (Alkoholdigestion) 14,7 Proz. Erstprodukt von etwa 92 Rendement oder 13,8 Proz. weiße Ware nebst 0,3 Proz. Restmelasse zu liefern, und zwar „bei normalen Verlusten“, sind unbegreiflich, und die hierzu vom Erfinder gegebene Aufklärung trifft den wesentlichen Punkt nicht.* *λ*

### Reinigung der Grünsirupe.

Von Schnell.

Parallelversuche ergaben, daß durch Verdünnen, Schwefeln und Filtrieren dieser Sirupe keine Verbesserung in chemischer oder physikalischer Hinsicht erzielt wird, vorausgesetzt, daß die vorhergehende Arbeit in der Fabrik eine normale war. Alle gegenteiligen Behauptungen sind unbewiesen. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 755.) *λ*

### Über Lehmkuhls Verfahren.

Von Aksamitowski.

Laboratoriums- und Fabriksversuche in Berchada (Rußland) ergaben übereinstimmend, daß die Reinheit des nach Lehmkuhl mit nur 1,5 Proz. Kalk geschiedenen Saftes bedeutend unter der üblichen zurückbleibt; die Säfte waren auch dunkler und schwerer filtrierbar als sonst. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 19.) *λ*

### Zuckerfabrikation in Ägypten.

Einem längeren Berichte ist als interessant zu entnehmen, daß die Saischen Gesellschaften so ziemlich ein Monopol erlangt haben und sich dauernder und steigender Prosperität erfreuen. Was den Rübenbau betrifft, so scheinen alle bisherigen Maßnahmen nur von geringem Erfolge gewesen zu sein. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 781.) *λ*

### Die Zuckerindustrie Javas.

Von Prinsen Geerligns.

In diesem Vortrage gibt Verf. einen Überblick über Rohrkultur und Fabrikation in Java, bespricht die dort herrschenden großen Schwierigkeiten, die — ganz entgegen dem, was man gewöhnlich glaubt — die Industrie nur bei größter Sorgfalt und anhaltendem Fleiße lebensfähig zu erhalten gestatten, und schildert die in dieser Richtung angebahnten Maßregeln. (D. Zuckerind. 1903. 28, 785.) *λ*

## Zuckerindustrie in Australien.

Von Kassner.

Die Rohrzucker-Industrie ist trotz der letzten schlechten Jahre durchaus lebens- und entwicklungsfähig, falls genügende weitere Bewässerungsanlagen geschaffen werden und die Arbeiterfrage gelöst werden kann; diese, besonders was den gesetzlichen minimalen Tagelohn von 7 s. betrifft, ist auch das größte Hindernis für den Rübenbau, der aber auch sonst wenig Aussichten bietet. (Blätt. Rübenbau 1903. 10, 144.)  $\lambda$

## Zusammensetzung und Herstellung der Jams und Marmeladen.

Von Herzfeld.

Dem sehr eingehenden, ein gewaltiges Zahlenmaterial enthaltenden Berichte ist zu entnehmen, daß die englischen Produkte den deutschen noch weitaus überlegen sind: sie sind trotz höherer Konzentration mit großer Vorsicht bei niedrigerer Temperatur eingekocht, und zwar nicht brei- oder musartig, zeigen reinen aromatischen Geschmack, enthalten weder Agar, noch Gelose, schweflige Säure, Salicylsäure, Saccharin, Borsäure usw. (es sei denn in den minimalen Mengen, in denen einige dieser Stoffe schon in natürlichen Früchten vorkommen) und vor allem meist gar keinen, oder doch nur äußerst wenig Stärkezucker. In deutschen Fabriken wird dieser, nachweislich sogar ohne Wissen der Besitzer, in hohen Prozentsätzen zugegeben, angeblich um das Krystallisieren zu hindern (was aber, wenn man Herzfelds Arbeiten von 1895 berücksichtigt, ganz hinfällig ist!). Die Fabrikation als solche bietet jedenfalls keinerlei Geheimnisse, und es ist nicht erst nötig, eine Versuchsfabrik anzulegen, vielmehr hat man nur reinlich und rationell zu arbeiten. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 405.)

Zu ganz analogen Schlüssen führen Untersuchungen, die Windisch in Geisenheim angestellt hat, und zwar ebenfalls auf Veranlassung des kgl. preussischen Landwirtschafts-Ministeriums.  $\lambda$

Rationelle Zuckerwäsche. Von Schander. (D. Zuckerind. 1903. 28, 773.)

Nutzen der Zirkulation beim Kochen. Von Walkhoff. (D. Zucker-Ind. 1903. 28, 776.)

Kugelventile bei Filterpressen. Von Henninger. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 242.)

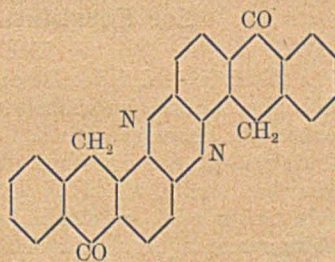
Die Korrosion des Eisens. Von W. R. Whitney. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 392.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

## Zur Kenntnis des Indanthrens. I.

Von Felix Kaufler.

Unter dem Namen „Indanthren“ werden seit etwa einem Jahre von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik blaue Farbstoffe in den Handel gebracht, welche in ihrer Anwendung als Küpenfarbstoffe an den Indigo erinnern, diesen jedoch an Echtheit übertreffen. Verf. hat nun bisher Indanthren, welches er nach den Angaben der D. R. P. 129 845 und 135 407 aus  $\beta$ -Amidoanthrachinon darstellte, sowie Indanthren C der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik untersucht und zunächst festgestellt, daß das Indanthren C ein dibromiertes Azin des Anthrachinons ist. Das Indanthren ergab ebenfalls eine mit obiger Auffassung stimmende Analyse ( $C_{23}H_{12}O_4N_2$ ). Bei der Reduktion des Indanthrens mit Jodwasserstoff erhielt Verf. je nach den Bedingungen zwei prachtvoll krystallisierende Körper, von denen der erste aus dem Indanthren durch Elimination der Hälfte des Sauerstoffs hervorgeht; diesen Körper hat Verf. auch erst genauer untersucht. Durch diese Untersuchung scheint es bewiesen, daß dem Indanthren ein Komplex zweier Anthracenreste zu Grunde liegt; die Stickstoffatome müssen an einem Ringsysteme beteiligt sein. Ferner läßt die Beobachtung, daß zwei Sauerstoffatome leichter zu reduzieren sind als die übrigen zwei, und daß für jedes eliminierte Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome eintreten, den Schluß ziehen, daß zwei Carbonylgruppen geschützt sind; wenn man ferner mit Rücksicht auf die Beständigkeit und die intensive Färbung, sowie den neutralen Charakter eine Hydrierung am Stickstoff als wenig wahrscheinlich betrachtet und die Entstehung aus  $\beta$ -Amidoanthrachinon in Erwägung zieht, so ergibt sich für das Reduktionsprodukt vorstehende Formel und für das Indanthren die entsprechende Tetraketonformel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 930.)  $\beta$



## Über Indanthren.

Von R. Bohn.

Als Erfinder des Indanthrens verwarf sich Verf. dagegen, daß Felix Kaufler (s. vorstehend) sich in die Bearbeitung dieses Gebietes gedrängt habe, da er aus der betreffenden deutschen Patentschrift doch habe ersehen können, daß Verf. in Betrachtungen und Untersuchungen über die chemische Natur jenes Körpers eingetreten sei. In Gemeinschaft mit Prof. R. Scholl seien schon verschiedene interessante Ergebnisse erhalten worden, worüber demnächst berichtet werden soll. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1258.)  $\beta$

## Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbindungen.

Von J. Formánek.

Verf. kommt in Fortsetzung seiner Veröffentlichung<sup>12)</sup> zu folgenden Resultaten: 1. Farbstoffe von analoger Struktur haben analoge Absorptionsspektren. 2. Farbstoffe, deren Chromogen und deren Anzahl der auxochromen Gruppen, bezw. der  $-C_6H_4NR_2-$  oder  $-C_6H_4OH-$  Gruppen gleich sind, liefern gleiche Formen der Absorptionsstreifen. Verschieden ist die Form der Absorptionsspektren: 1. Wenn die Chromophore verschieden sind. 2. Wenn bei gleichen Chromophoren die Chromogene verschiedene  $-C_6H_4NR_2-$  Gruppen haben. 3. Wenn bei gleichem Chromophor und gleicher Zahl der  $-C_6H_4NR_2-$  Gruppen die Benzolkerne das eine Mal noch weiter verkettet sind, also Verschiedenheit des Chromogens vorliegt. 4. Wenn die auxochromen Gruppen verschiedene Stellung zum Fundamental-Element haben. 5. Unter gewissen Umständen bei im übrigen gleichen Verhältnissen, wenn Alkylbenzole oder Phenylgruppen in die Amidogruppen eintreten. Die Lage des Absorptionsstreifens wird verändert: 1. Durch Veränderung der Stellung der auxochromen Gruppen zum Fundamental-Element. 2. Durch Ersatz der Wasserstoffatome der auxochromen Gruppen durch Alkyle, Alkylbenzole oder Phenyle. 3. Wenn die Wasserstoffe des Benzolkerns durch Alkyle, salzbildende Gruppen oder die Nitrogruppe ersetzt werden und diese verschiedene Stellungen zum Fundamental-Element einnehmen. 4. Wenn der Wasserstoff einer Hauptatomgruppe (Chromophor), welche schon mit 2 Benzolkernen gebunden ist, durch eine Phenylgruppe ersetzt wird. 5. Wenn die Verkettung der Benzolkerne durch verschiedene Elemente bewirkt wird. 6. Wenn die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Halogene ersetzt werden. 7. Wenn freie Farbsäuren neutralisiert werden. Zum Schluß stellt Verf. noch einige Regeln über die Fluoreszenz auf. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 171.)  $\lambda$

## Neue Farbstoffe.

Salzfarben: Rosanthren O, R, A, B und OB (Gesellschaft für chemische Industrie) sind Diazotierungsfarbstoffe, die, mit  $\beta$ -Naphthol entwickelt, schöne gelbrote bis blaurote Farben von guter Waschechtheit liefern.

Sulfinfarben: Immedialkatechu O und G und Immedialdirektblau OD (Leopold Cassella & Co.) färben im Schwefelnatriumbade wasch- und lichtechte Katechu- bzw. Indigotöne. Pyrogenkatechu 2 G (Gesellschaft für chemische Industrie) gibt in gleicher Weise gelbstichiges Braun und Thiogenschwarz NA (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) sattes Schwarz.

Leopold Cassella & Co. teilen durch Zirkular ein patentiertes Verfahren mit, in halbseidenen Stoffen nur die Baumwolle zu färben und die Seide völlig ungefärbt zu lassen; das Verfahren beruht auf der Anwendung von Sulfinfarben in Gegenwart von Leim; die Seide bleibt unangegriffen und rein weiß und kann mit sauren Farben in beliebigen Tönen nachgefärbt werden.

Saure Farbstoffe: Cyananthrol R, RA, RB, BA und Brillant Azuro (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) sind Alizarinfarbstoffe, die aber hauptsächlich als lichtechte Egalisierungsfarbstoffe in sauren Bädern auf Wolle Verwendung finden sollen; sie färben mehr oder minder rotstichige Blau, die mit sauren Farbstoffen zusammen gefärbt werden. Azowollviolett 4 B (Leopold Cassella & Co.) ist ein bläustichiges Violett färbender saurer Egalisierungsfarbstoff für Wolle von größerer Licht-, Alkali- und Säureechtheit als die Säureviolett.

Basische Farbstoffe: Rhodulinreinblau BB (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) und Rheonin GD (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) sind hauptsächlich für den Kattodruck bestimmt.

Chromierungs-Farbstoffe (für Wolle): Anthracylchrombraun G, D, -grün, -grau, -olive und -rot (Dahl & Co.), Palatinchrombraun G (Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Flavanthren G und R (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) sind gelbe Anthracenfarben, die wie Indanthren in Reduktionsbädern auf Baumwolle gefärbt werden.  $\lambda$

Beizdauer und Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung.<sup>13)</sup>

Von P. Heermann.

Als Resultate einer großen Anzahl Versuche über den Einfluß der Temperatur beim Beizen und Beschwerden der rohen und der abgekochten Seide ist folgendes festzustellen: Die Temperatur der Beizen bei der primären Metallbeizung ist meist, aber nicht immer von Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit der Faser. Manche Beizen (Zinn- und Eisenbeizen) werden von Cuit-Seide bei allen Temperaturgraden zwischen 0° und 30° in gleicher Menge, von Rohseide in verschiedenen Mengen aufgenommen. Andere Beizen (Chrombeizen) verhalten sich genau umgekehrt. Wieder andere (Tonerdebeizen) verhalten sich zu Rohseide und Cuit-Seide gleichmäßig. (Färber-Ztg. 1903. 14, 117, 142.)  $\lambda$

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 118.

<sup>13)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 45.

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Verschmelzen roher Sulfiderze zu Ducktown.**

Von W. H. Freeland.

Verf. teilt eine Reihe Zahlen, Beobachtungen und Abbildungen mit, welche in einem mehrmonatlichen Betriebe in Isabella, Tennessee, erhalten wurden. Die Angaben sind um so interessanter, als bis jetzt so eingehende Versuche im großen kaum veröffentlicht sind und die ganze Frage mehr theoretisch behandelt worden ist. Das Verschmelzen der rohen Sulfide geschah in 2 Operationen, deren erste in einer Konzentration des Kupfergehaltes auf einen Stein mit 20 Proz., die zweite in einer weiteren Anreicherung auf 50-proz. Stein bestand. Der Ofen war ein Herreshoff-Ofen von 21,7 Quadratfuß Fläche an den Formen, dessen Vorherd durch einen wassergekühlten Stich und ein gewöhnliches Sammelgefäß ( $1,5 \times 1,2 \times 0,45$  m) ersetzt war. Das verwendete Erz war ein Pyrrhotit mit weniger als 3 Proz. Kupfer, enthielt aber keine Edelmetalle. Verf. gibt nun über die erste wie die zweite Operation eine vollständige Bilanz, in der wir alle Einzelbestandteile der aufgegebenen Materialien (Erz, Quarz, Schlacke, Koks) und ebenso der erhaltenen Produkte (Stein, Flugstaub, Schlacke) finden. Der Gehalt des Kupfersteins schwankte zwischen 16 und 26 Proz. und betrug im Mittel 20 Proz., die Schlacke hielt 0,37 Proz. Kupfer. Bei der weiteren Konzentration ging der Gehalt der Steine auf 49,63 Proz., der der Schlacke auf 0,60 Proz. herauf. Die Kapazität des Ofens erreichte nur 60 t, während bei geröstetem Erz 115 t durchgesetzt wurden, daran trägt zum Teil Schuld der Umstand, daß granuliert Schlacke aufgegeben werden mußte, während mit stückiger Schlacke 80 t erreicht wurden; bei Verwendung von Warmwind würde das Resultat jedenfalls noch besser werden. Die Konzentration war bei der ersten Operation 7,3:1, bei der zweiten 2,5:1. Wind-Volum und -Druck betragen 4500 Kubikfuß und 510 g. In der Gegend der Windformen hatten sich poröse, brüchige Ansätze gebildet, welche brückenartig von einer Wand zur anderen gingen. Hieraus schließt Verf., daß Schlacke und Stein durch Kanäle zwischen den Formen heruntersinken, daß also die Charge oberhalb derselben eine Art Röstung erleidet, und daß infolge der energischen Oxydation die Charge gleichmäßig hinuntersinkt, eine heiße und flüssige Schlacke liefert und weniger Störungen veranlaßt als das Schmelzen gerösteter Erze. Der Koksverbrauch beträgt nur 3—3,4 Proz. bei der ersten Operation, bei der zweiten 8 Proz., so daß im ganzen 4,4 Proz. Koks aufgewendet worden sind. Der ganze Kupferverlust in der Schlacke beträgt 0,45 Proz. Die aufgefangene Flugstaubmenge, die fast ganz von der ersten Operation stammt, belief sich auf 5,3 Proz. des aufgegebenen Roherzes. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 664.)

**Der Goldbergbau am Monte Rosa.**

Von A. Dubois.

Die Mitteilungen betreffen Größe der Aufschlüsse und Goldgehalt einzelner Konzessionen. In der Mudgrube sollen auf dem Gange I 5950 t Erz mit einem Durchschnittsgehalte von 26 g Feingold nachgewiesen sein. Während der Wert der Tonne Erz auf 60 M taxiert wird, sollen die Kosten loco Hütte nicht mehr als 30 M betragen. Es sind beim Streckenbetriebe auch Erze mit 314 g Gold und 400 g Silber gefunden worden. Der Mudberg besteht aus altem Gneis, und man rechnet auf ein Niedergehen der Erzgänge. Die Berechnung aus der vertikalen Ganghöhe ergibt eine wahrscheinliche Erzmenge von 1 Mill. t. Am Nordabhange des Berges bei Yazza sind ebenfalls sehr reiche Erze gewonnen, sie sind aber nicht regelmäßig. Die Konzessionen Kraus und Pisse enthalten viel Reicherze und werden noch mehr liefern als Mud. Der eine Gang hat Erze mit 94 g Gold geliefert. Proben aus dem Salategang ergaben Gehalte bis 300 g Gold. Die Ausfüllung des Vincentganges bestand aus schwammigem Quarz mit groben Goldblättchen. (*Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1903. 51, 265.)

Über die Spaltung des Kohlenoxyds und das Hochofengleichgewicht. Von Rudolf Schenck und F. Zimmermann. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1231.)

Elektrothermische Gewinnung von Stahl. (*Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1903. 51, 247.)

**15. Elektrochemie. Elektrotechnik.****Über die Bildung von Wasserstoff-Ionen aus den Methylengruppen der Bernsteinsäure, der Malonsäure und Glutarsäure.**

Von R. Ehrenfeld.

Die bekannte Tatsache, daß sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf den Malonsäureäthylester ein krystallisiertes Salz bildet, während der Ester völlig neutral reagiert, deutet darauf hin, daß der Wasserstoff der Methylengruppe die Tendenz besitzt, freie Ionen zu bilden. Verf. weist nun mit Hilfe der Bestimmung des Leitvermögens von bernsteinsäuren, malonsäuren und glutarsäuren Alkalien nach, daß diese Tendenz wirklich vorhanden ist. Versuche, zu demselben Zwecke die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in den Lösungen der genannten Salze

durch Untersuchung der Potentialdifferenz einer Wasserstoffelektrode zu benutzen, ergaben Resultate, die sich zurzeit noch als nicht diskutierbar erwiesen. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 335.)

**Auf elektrolytischem Wege erhaltene Salpetersäure.**

Von Ad. J.

Bradley und Lovejoy in Niagara gewinnen Salpetersäure mittels eines Gleichstromes von 10 000 V. Spannung. Den negativen Pol bildet eine senkrechte Axe, welche an 33 Punkten je 6 strahlenförmige Arme trägt, die positiven Pole sind auf dem Umfange eines eisernen Zylinders angebracht, welcher den Reaktionsraum bildet. Die Axe macht 500 Umdrehungen in der Minute und bildet und unterbricht in der nämlichen Zeit 414 000 Lichtbögen. Die rasche Rotation der Axe, sowie ein durch den Zylinder mit Heftigkeit hindurchgetriebener Luftstrom bringen eine starke Abkühlung hervor, welche einer bei höherer Temperatur zu befürchtenden Dissoziation der entstandenen Salpetersäure vorbeugt, so daß die abziehende Luft nur 2—3 Proz. Stickoxyd enthält. In 7 Pferdestärkestunden werden 453 q Salpetersäure erhalten. (*L'Électricien* 1903. 25, 320.)

Das Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen. Von W. Hittorf. (*Ztschr. physikal. Chem.* 1903. 43, 239.)

Spannungsregulierung für Dynamomaschinen im elektrochemischen Laboratorium. Von S. Maximowitsch. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 406.)

Herstellung des Stahles auf elektrischem Wege. Von E. H. Bancelin. (*L'Électricien* 1903. 25, 291.)

Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen. Von F. von Lepel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1251.)

**16. Photochemie. Photographie.****Neue Nutzenanwendung****des Wasserstoffsperoxydes in der Photographie.**

Von L. Albin Ebert.

Übergießt man ein Negativ mit ätherischer Wasserstoffsperoxydlösung, so bildet sich eine milchige Ablagerung, welche durch wiederholten Überguß reliefartig anwächst. Diese Ablagerung besitzt eine ganz bedeutende Deckkraft und kann deshalb zur Verstärkung der Negative verwendet werden. Da sie sich in Wasser löst, kann man die Verstärkung sehr leicht entweder ganz oder teilweise wieder entfernen. Das Verfahren eignet sich daher auch recht gut zur partiellen Verstärkung bzw. Abschwächung von Negativen. Kopien auf Bromsilberpapier, die mit ätherischer Wasserstoffsperoxydlösung übergossen wurden und 24—30 Std. an der Luft liegen blieben, zeigten eine merkwürdige Änderung des schwarzen Bromsilbertones, indem dieser ins Bräunliche übergegangen war. Je länger die Bilder der Luft ausgesetzt wurden und je öfter sie mit Wasserstoffsperoxyd übergossen worden waren, um so mehr neigten sie einem gelblich braunen Tone zu. Der Ton ist aber nicht lichtecht. Verf. empfiehlt deshalb, die in angegebener Weise getonten Bilder nachträglich mit einem energischen Entwickler zu behandeln. Man erhält dadurch einen schönen Sepia- bis Rötelson, der, so viel bis jetzt geprüft werden konnte, haltbar ist. Das Bild verstärkt sich dabei ein wenig. Als Entwickler eignen sich für diesen Zweck am besten Metol-Hydrochinon und Rodinal. Mit verdünnter Eisenchloridlösung kann man diese Bilder abschwächen; der Ton verändert sich dabei, ebenso die Behandlung mit Eisenvitrolösung. (*Phot. Corr.* 1903. 40, 269.)

**Zur Konstitution des entwickelten Bildes.**

Von Lüppe-Cramer.

Verf. fand, daß der Betrag des Zurückgehens während der Fixierung bei physikalisch entwickelten Negativen genau so groß ist, wie bei chemisch hervorgerufenen. Dieser Befund beseitigt einen wichtigen Unterschied, der zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung bestehen würde, wenn bei chemischer Entwicklung ein Zwischenprodukt (ein Subbromid) entstände, welches beim Niederschlage des Silbers in statu nascendi (bei physikalischer Entwicklung) nicht annehmbar erscheint. Des weiteren ergibt sich aber eine neue prinzipielle Schwierigkeit für das Verständnis des Zurückgehens. Wenn es auch riskant ist, bei der physikalischen Entwicklung ein Zwischenprodukt zwischen Silber und dem Haloid anzunehmen, so können sich doch, wie Verf. durch Versuche ermittelt hat, Verbindungen bilden, welche nicht alle identisches Silber enthalten. So lange über derartige Silberverbindungen keine näheren Untersuchungen vorliegen, werden Spekulationen über die unaufgeklärten Erscheinungen des Zurückgehens ziemlich aussichtslos sein. Wird ein chemisch entwickeltes Negativ nach dem Fixieren in konz. Salpetersäure gelegt, so löst sich nicht alles Silber, sondern es bleibt ein Bildrückstand zurück, der sich physikalisch wieder entwickeln läßt. Die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen entwickelten Negative gegen Salpetersäure ist aber durchaus nicht gleichartiger Natur. Die Eigenschaft der Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure teilt der erwähnte Bildrückstand mit dem bei direkter Schwärzung erhaltenen Photobromid; indessen darf hieraus nicht ohne weiteres eine Identität der beiden Körper gefolgert werden. (*Phot. Corr.* 1903. 40, 272.)