

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 15. August 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 65.)

No. 13. 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.

### Der Gehalt an Argon im Verdunstungsrückstande der flüssigen Luft.

Von Lord Rayleigh.

Da der Siedepunkt des Argons zwischen dem des Stickstoffs und dem des Sauerstoffs liegt, nimmt beim Verdunsten der flüssigen Luft der prozentische Gehalt an Stickstoff im Rückstande ab, der an Argon und Sauerstoff dagegen immer mehr zu. Da sich Sauerstoff aus einem Gasgemisch unvergleichlich viel leichter entfernen läßt als Stickstoff, empfiehlt es sich also, zur Darstellung des Argons den an Sauerstoff und Argon angereicherten Rückstand der flüssigen Luft zu benutzen. (Phil. Mag. 1903. [6] 5, 677.)

### Die Phosphoreszenz des wismuthaltigen Calciumsulfides bei Gegenwart von Spuren Natrium.

Von L. de Visser.

Bei der Fortsetzung der früheren Versuche<sup>1)</sup> beobachtete Verf., daß das aus Marmor dargestellte wismuthaltige Calciumsulfid im Vergleich zu dem Präparate, welches aus gefällttem Calciumcarbonat bereitet wurde, so gut wie keine Phosphoreszenz zeigt. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Calciumsulfide ist auf einen geringen Natriumgehalt des aus gefällttem Calciumcarbonat dargestellten Sulfides zurückzuführen, und zwar ist die Phosphoreszenz am stärksten, wenn der Natriumgehalt auf etwa 800 Atome Calcium 1 Atom beträgt. In Übereinstimmung mit Stas, nach welchem Spuren Natrium vom Calcium nicht durch Fällen des letzteren als Carbonat getrennt werden können, ist Verf. der Ansicht, daß das Calciumcarbonat vorhandene Spuren Natrium bei der Fällung mit Ammoniumcarbonat mit niederreißt. Weitere Versuche zeigten, daß der Wismutgehalt des natriumhaltigen Calciumsulfides von dem Natriumgehalte unabhängig ist, denn das Präparat, welches auf 50000 Atome Calcium 1 Atom Wismut enthielt, zeigte die stärkste Phosphoreszenz. Was den Einfluß anbelangt, welchen das Natrium auf die Phosphoreszenz des erwähnten Sulfides ausübt, so hält es Verf. für wahrscheinlich, daß die Natriumverbindungen, welche sich beim Erhitzen des Carbonates mit Schwefel bilden, fördernd auf den Kontakt des Calcium- und Wismutsulfides wirken, so daß eine feste Lösung des Wismutsulfides in dem krystallinischen Calciumsulfid entsteht. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 133.)

### Krystallisation und Dissoziation in fester Lösung.

Von C. Lobry de Bruyn und C. Jungius.

Ciamician und Silber haben bekanntlich die Umwandlung einer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoensäure unter Einwirkung der blauen Strahlen des Sonnenlichtes zuerst beobachtet. Durch die Versuche der Verf. wurde festgestellt, daß Sonnenlicht auch im stande ist, krystallisierten *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoensäure umzuwandeln. Schon nach 15 Min. langer Einwirkung des Sonnenlichtes nehmen die Krystalle des *o*-Nitrobenzaldehyds eine grünliche Färbung an, welche immer tiefer wird; hierbei bleibt die gebildete *o*-Nitrosobenzoensäure zunächst in dem unveränderten Nitrobenzaldehyd gelöst, bis der Sättigungspunkt der festen Lösung erreicht ist. Von diesem Augenblicke beginnt die Abscheidung des Umwandlungsproduktes, indem die Krystalle undurchsichtig werden und sich mit einer weißen, aus bimolekularer *o*-Nitrosobenzoensäure bestehenden Schicht bedecken. Der bei diesen Versuchen durch Titration festgestellte Gehalt an *o*-Nitrosobenzoensäure betrug nach 34 Tagen 24 Proz. Die Löslichkeit des gebildeten Umwandlungsproduktes in dem festen *o*-Nitrobenzaldehyd beträgt 2,6:100. Hiernach können *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrosobenzoensäure gemischte Krystalle bilden. Daß diese Erscheinung auf Isomorphismus beruht, halten die Verf. für unwahrscheinlich. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 298.)

Quantitative Bestimmungen wässriger Lösungen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer. Von H. Matthes und B. Wagner. (Arch. Pharm. 1903. 241, 241.)

Elektrolytische Dissoziation. Von H. Bauer. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 583.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 49.

## 2. Anorganische Chemie.

### Über Strontiumferrat.

Von W. Eidmann und L. Moeser.

Von den sehr unbeständigen Salzen der Eisensäure sind bis jetzt nur Kalium-, Natrium- und Baryumferrat dargestellt worden. Die Verf. haben nun auch das Strontiumferrat erhalten und mit dessen Hilfe die wässrigen Lösungen der Ferrate von Lithium, Rubidium, Cäsium, Calcium und Magnesium. Das Strontiumferrat stellt ein dem Baryumsalze sehr ähnliches, dunkelrotes, amorphes Pulver dar. Wasser löst es nur wenig, zersetzt es aber rasch unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Ferri- und Strontiumhydroxyd. Zur Darstellung des Strontiumferrates löst man 10 g Kaliumferrat in 30 ccm Wasser und gießt diese Lösung unter Umrühren in 100 ccm einer bei 20° gesättigten neutralen Strontiumbromidlösung. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird auf einem Büchnerschen Trichter (mit breiter Filtrierfläche) abgesaugt. Er wird zuerst mit gesättigter Strontiumbromidlösung ausgewaschen, dann mit absolutem Alkohol und hierauf mit 85-proz. Alkohol. Zuletzt wird mit absolutem Alkohol und reinem Äther nachgewaschen. Das durch Absaugen vom Äther möglichst befreite Präparat wird dann im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2290.)

### Über die Fällung krystallinischen Goldes durch Formaldehyd.

Von N. Averkieff.

Bei Anwendung von Formaldehyd als Fällungsmittel läßt sich das Gold in sehr einfacher Weise in krystallinischer Form niederschlagen. Die Fällung erfolgt nur aus stark sauren Goldlösungen; am besten säuert man mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure an; Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die Fällung. Ferner hat Verf. festgestellt, daß das Gold auch bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Eisenoxydsalzen, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zink, Blei, Mangan, Zinn, Arsen und Metallen der I. und II. Gruppe ausgefällt wird. Die Krystalle des Goldes sind sehr gut ausgebildet und schön makroskopisch kenntlich. Die meisten der Krystalle stellen eine Kombination von Kuben und Oktaedern dar, es wurden auch gut ausgebildete rhombische Dodekaeder, Trapezoeder und 48-Flächner beobachtet. Das spezifische Gewicht des durch Formaldehyd gefällten Goldes unterscheidet sich von dem spezifischen Gewichte des durch andere Reduktionsmittel gefällten Metalles. Verf. fand bei 20° als Mittel das spez. Gew. 19,43095, während es nach Matthiesen 19,265, nach Landolt-Börnstein 19,32 und nach Kahlbaum und Roth 19,2685 ist. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 329.)

Bibliographie der Metalllegierungen. Von M. Sack. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 249.)

Beiträge zur Kenntnis der Silicate. III. Von Eduard Jordis und E. H. Kanter. Behandelt die Zersetzung von Erdalkalisilicaten durch Wasser. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 336.)

Die Einwirkung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd usw. auf Kohlenmonoxyd. Von Wm. App. Jones. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 40.)

Die Einwirkung von Ozon auf Kohlenmonoxyd. Von C. E. Waters. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 50.)

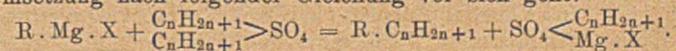
## 3. Organische Chemie.

### Über eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. Werner und F. Zilkens.

Läßt man auf die organischen Magnesiumverbindungen Alkylsulfate einwirken, so erfolgt schon in der Kälte eine heftige Umsetzung, so daß angemessene Kühlung notwendig ist. Die Untersuchung hat gezeigt, daß die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:



Es vereinigen sich somit die beiden Kohlenwasserstoffreste, und der Vorgang kann zur Synthese der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dienen. Die Verf. haben bis jetzt Toluol und *p*-Xylol synthetisch dargestellt, indem sie auf Phenylmagnesiumbromid, bezw. auf *p*-Tolylmagnesiumbromid Dimethylsulfat zur Einwirkung brachten.



(D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2116.)

## Die Zusammensetzung der sogenannten Eläomargarinsäure.

Von Tokukei Kametaka.

Infolge von Maquennes Veröffentlichung über die feste Säure aus dem Öle der *Elaeococca vernicia*<sup>2)</sup> teilt Verf. die von ihm bei seiner Untersuchung über die Zusammensetzung der Säuren jenes Öles bisher erhaltenen Resultate mit. Diese sind folgende: 1. Die wesentlichen organischen Säuren des Öles von *Elaeococca vernicia* sind eine feste Säure, Schmp. 43—44°, und eine gewöhnliche Ölsäure, wobei die erstere vorherrscht. 2. Die feste Säure, welche Cloez Eläomargarinsäure nannte, und für welche Maquenne neuerdings den Namen  $\alpha$ -Eläostearinsäure vorschlug, hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}O_2$  und nicht  $C_{17}H_{30}O_2$ , wie sie von Cloez berechnet worden ist, oder  $C_{18}H_{30}O_2$  nach Maquenne. 3. Die feste Säure ist zweifellos ein Stereoisomeres der Linolsäure, indem sowohl das Bromadditionsprodukt  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ , als auch das Oxydationsprodukt  $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ , aus dem ersteren erhalten, in jeder Hinsicht mit jenen übereinstimmen, die aus Linolsäure erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. 1903. 83, 1042.)  $\gamma$

## Die Wirkung von Salzsäure auf Brenztraubensäure.

Von A. de Jong.

Das schon früher beschriebene  $\alpha,\gamma$ -Lacton<sup>3)</sup> der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybutan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure bildet mit Essigsäureanhydrid ein krystallisiertes, bei 112—113° schmelzendes gemischtes Anhydrid:

welches in Wasser schwer und unter allmählicher Zersetzung löslich ist. Wird das Hydrazon des genannten Lactons in Alkohol eingetragen, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, so scheidet sich aus der nach 24-stünd. Stehen filtrierten Lösung auf Zusatz von Wasser der Äthylester des Hydrazons des  $\alpha,\gamma$ -Lactons der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybutan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure von der Formel:

$COOC_2H_5$  in Nadeln ab, welche bei 120° schmelzen. Beim Erhitzen geht der Ester in das Diazinderivat: über, welches bei 125° schmilzt, und das beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd in das Kaliumsalz des Diazins

und bei weiterer Behandlung mit Salzsäure in das freie Diazin umgewandelt wird. Läßt man auf die wässrige Lösung von 25 g des  $\alpha,\gamma$ -Lactons der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybutan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure einen Überschuß, d. h. etwa 100 g, Brom einwirken, so entsteht neben Kohlensäure und Oxalsäure ein die Augen stark reizendes Öl, welches in Nadeln krystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 62° liegt. Diese Nadeln bestehen aus Tetrabromacetone und enthalten 4 Mol. Krystallwasser,  $C_2H_5OOC.C_2H_4.CBr_4 + 4 H_2O$ . Über Schwefelsäure getrocknet verliert das Tetrabromacetone das Krystallwasser und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 37—38°. Durch Permanganat in saurer Lösung wird das Tetrabromacetone zum Teil in das bei 74° schmelzende Pentabromacetone übergeführt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 281.) *st*

## Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Schwefelverbindungen.

Von Alwin Mittasch.

Gelegentlich eines Versuches, die Verbindung  $Ni(CS)_4$  herzustellen, hat Verf. folgende Beobachtung gemacht. Aus Zink und Salzsäure entwickelter, durch Kaliumpermanganatlösung gereinigter und mit Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff wurde durch eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff geleitet und das Gasgemisch durch ein Verbrennungsröhr geführt, das mit Nickelpulver gefüllt war. Als dieses Röhr mäßig erhitzt wurde, trat der charakteristische widerwärtige Geruch gewisser organischer Schwefelverbindungen auf. In einer Kältemischung konnten diese gasförmigen Produkte zusammen mit dem unverändert gebliebenen Teil des Schwefelkohlenstoffdampfes teilweise verflüssigt werden. Es handelte sich um Mercaptane bezw. Thioäther. Derselbe durchdringende und haftende Geruch zeigte sich, wenn statt Wasserstoff Leuchtgas hindurchgeleitet wurde. Die nähere Untersuchung der Verhältnisse überläßt Verf. anderen Forschern. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 103.)  $\delta$

## Formaldehydderivate der Urethane.

Von M. Conrad und K. Hock.

Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation von Formaldehyd mit Urethan, je nach Art und Dauer der Einwirkung und der Formaldehydmengen, sowohl Methylendiurethan, wie auch Anhydroformaldehydurethan leicht und in guter Ausbeute krystallisiert erhalten werden kann. Arbeitet man bei niedriger Temperatur und mit verdünnten Lösungen, so erhält man vorzugsweise Methylendiurethan; leitet man jedoch die Einwirkung so, daß die Reaktionswärme zur vollen Geltung kommt, oder unterstützt man diese durch Erhitzen, so bildet sich ein in Wasser schwer lösliches Öl, das durch geeignetes Verfahren in Krystalle verwandelt werden kann. Beide Körper sind ungiftig. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2206.)  $\delta$

## Formalderivate der Zuckerarten.

Von Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein.

Werden trockene Pentosen und Hexosen mit Trioxymethylen zusammengeschmolzen, so entstehen beständige Mono- und Diformalderivate der Zuckerarten. Um die neuen Körper zu isolieren, behandelt man die Schmelze 3—5 Min. lang mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure — und zwar muß bei Aldohexosen behufs Gewinnung der Diformalderivate 90-proz. Schwefelsäure, bei den Ketosen und Pentosen 50-proz. Schwefelsäure verwendet werden — und setzt hierauf Eis hinzu. Die Trennung der Mono- und Diformalverbindungen gelingt mittels Chloroforms oder Benzols, da die Diformalderivate in diesen Lösungsmitteln leichter löslich sind. Die Formalverbindungen der Zuckerarten reduzieren weder Fehlingsche Lösung, noch reagieren sie mit Phenylhydrazin. Kocht man diese Körper mit verdünnten Säuren, so zeigen sie wieder die Reduktionsfähigkeit der Zucker. Man muß daher die Formalderivate der Zuckerarten als Glykoside, d. h. als Derivate des Methylenglykols betrachten. Die Diformalderivate der Xylose und der Arabinose  $C_7H_{10}O_6$  enthalten keine Hydroxylgruppe mehr und werden weder von Essigsäureanhydrid, noch von Benzoylchlorid angegriffen. Das gut krystallisierte Formalmethylendxylosid schmilzt bei 56—57° und sublimiert leicht. Das Formalmethylendarabinosid bildet eine farblose Flüssigkeit. Die Formalderivate der Glykose, von welchen die Monoformalverbindung krystallinisch ist und bei 140—150° schmilzt, während das Diformalderivat bis jetzt nur als Sirup erhalten werden konnte, enthalten noch Hydroxylgruppen, denn die Körper reagieren sowohl mit Eisessig, als auch mit Benzoylchlorid. Mit der Methylenglykose von Tollens, welche Fehlingsche Lösung noch kräftig reduziert, und bei welchem Körper der Formaldehyd mit den Hydroxylgruppen der Glykose in Reaktion getreten sein muß, kann das Monoformalderivat der Glykose nicht identisch sein. Ein gut krystallisiertes, bei 92° schmelzendes und leicht sublimierendes Formalmethylendfructosid  $C_8H_{12}O_6$  haben die Verf. aus Rohrzucker durch Schmelzen mit Trioxymethylen und Extraktion mit Chloroform erhalten. Die Formalderivate der Galaktose haben Ähnlichkeit mit den Verbindungen der Glykose, denn das Monoformalderivat ist krystallinisch und schmilzt bei 203°, während das Diformalderivat der Galaktose nur als Sirup erhalten werden konnte. Von der Mannose wurde ebenfalls ein krystallisiertes Methylendmannosid erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 188° liegt. Auch die *d*- und *l*-Sorbitose geben krystallisierte Formalmethylensorbitoside. Während jedoch das Derivat der *d*-Sorbitose sofort aus seiner Lösung in Chloroform krystallisiert, konnte die Formalverbindung der *l*-Sorbitose erst nach Monaten in Krystallen erhalten werden. Wie Rohrzucker liefern auch Lactose und Maltose keine Formalderivate, sondern diese Körper werden beim Schmelzen mit Trioxymethylen in ihre Komponenten gespalten. Die Monomethylenglykoside sind besonders durch die Analogie, welche sie mit Rohrzucker zeigen, interessant, denn wie letzterer aus Glykose und Fructose entstanden ist, so bilden sich die Formalderivate der Zuckerarten aus zwei Aldehyden unter Verschwinden von zwei Carbonylgruppen und Austritt von 1 Mol. Wasser. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 159.) *st*

Über krystallisierte *i*-Mannose.

Von C. Neuberg und P. Mayer.

Im Hinblick auf die von den Verf. angestellten Tierversuche interessierte die Frage, ob die *i*-Mannose eine Razemverbindung oder ein Gemisch gleicher Mengen der optisch aktiven Komponenten ist. Zu ihrer Entscheidung haben die Verf. den bisher nur als Sirup bekannten, von E. Fischer durch Reduktion von *i*-Mannosesäurelacton gewonnenen Zucker krystallisiert dargestellt. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die inaktive Mannose wahrscheinlich keine Razemverbindung, sondern ein Gemisch der beiden Isomeren ist. Die gewonnenen Krystalle schmolzen zwischen 132 und 133°; ein inniges Gemisch von *d*- und *l*-Mannose schmolz gleichfalls bei 132 bis 133°. An der wässrigen Lösung der *i*-Mannose, die übrigens beim Verdunsten nicht von selbst wieder krystallisiert, fiel der rein süße Geschmack auf, während der von *d*-Mannose als zugleich bitter bezeichnet wird. *l*-Mannose konnten die Verf. nicht krystallisiert erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 545.)  $\omega$

## Über Substitution von Sauerstoff durch Fluor in Jodo- und Jodosoverbindungen.

Von R. F. Weinland und W. Stille.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoff läßt sich in den Jodoverbindungen wie in den Jodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzen. Diese Substitution wurde beim Jodobenzol, beim *o*-, *m*- und *p*-Jodotoluol und beim *p*-Bromjodobenzol beobachtet. Zur Darstellung dieser Körper löst man die betreffende Jodoverbindung in etwa 40-proz. Flußsäure in der Hitze bis zur Sättigung auf und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das Fluorderivat in reichlicher Menge aus. Die Jodfluoride sind in trockener Luft ziemlich beständig, in feuchter Luft dagegen werden die glänzenden Kryställchen allmählich trübe infolge hydrolytischer Spaltung:  $C_6H_5JO_2 + H_2O = C_6H_5JO + 2HF$ . — Beim Behandeln der Jodosoverbindungen mit Flußsäure erhält man meistens Öle, nur das *p*-Bromjodosobenzol lieferte ein krystallisiertes *p*-Brombenzol-

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 1085.<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 248.

Jodidfluorid  $C_6H_4(Br)JF_2$ . Die Jodidfluoride stellen Derivate des bis jetzt unbekanntes Jodtrifluorides dar. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig. Von Wasser werden sie, wie die Jodfluoride, hydrolytisch gespalten unter Regeneration der Jodosverbindung:  
 $C_6H_4(CH_3)JF_2 + H_2O = C_6H_4(CH_3)JO + 2HF$ .  
 (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 132.)  $\delta$

**Anlagerung von Krystallfluorwasserstoff an Salze von Sulfosäuren.**

Von R. F. Weinland und W. Stille.

Die Verf. haben in der 6-Thymolsulfosäure eine Säure gefunden, deren Alkalisalze ganz ausgezeichnet befähigt sind, mit Krystallfluorwasserstoff zu krystallisieren. Auch das Ammoniumsalz der Thymolsulfosäure verbindet sich mit Krystallfluorwasserstoff. Auch die dijod-*p*-phenolsulfosauren Alkalisalze binden Krystallfluorwasserstoff. Die Anzahl der addierten Fluorwasserstoffmolekeln war 1 oder 2, die Anlagerung von mehr Molekeln wurde nicht beobachtet. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 140.)  $\delta$

**Gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols.**

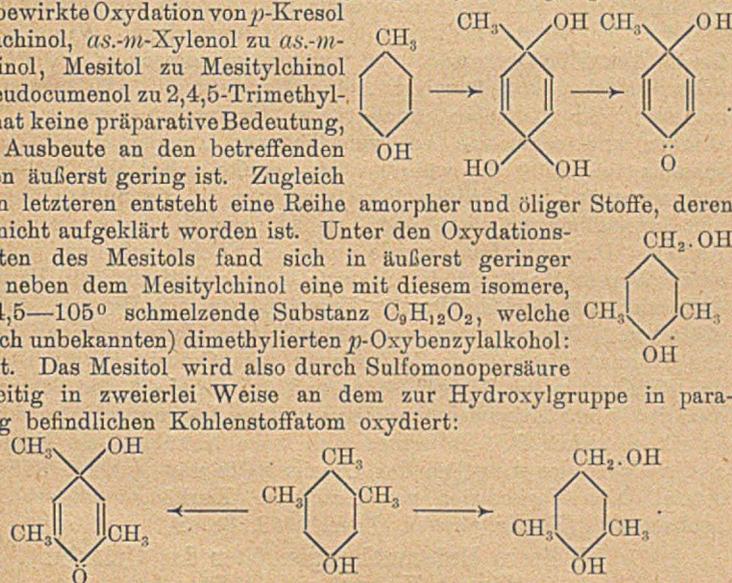
Von A. Holleman.

Um den Einfluß kennen zu lernen, welchen die Gruppe  $OCH_3$  bei der Nitrierung von aromatischen Mononitrosubstitutionsprodukten ausübt, wurden die drei Nitranisole mit Salpetersäure bei  $0^\circ$  behandelt, wobei sich nachstehendes Resultat ergab: Das *o*-Nitranisol liefert bei der Einwirkung eines Gemisches aus 6 Vol. absoluter Salpetersäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. 86,2 Proz.  $\alpha$ -Dinitranisol ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ ) und 13,8 Proz. der  $\beta$ -Verbindung ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:6$ ). Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,51) auf *p*-Nitranisol entsteht ausschließlich das bei  $86^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Dinitranisol ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ ). Läßt man auf *m*-Dinitranisol Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. einwirken, so erhält man 40,6 Proz.  $\gamma$ -Dinitranisol ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:6$ ), 8,2 Proz. der  $\delta$ -Verbindung ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:4$ ) und 51,2 Proz. des  $\epsilon$ -Dinitranisols ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:3$ ), während das vierte mögliche Isomere ( $OCH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:5$ ) nicht entsteht. Hiernach ist die für die Benzoldisubstitutionsprodukte bezüglich des Eintrittes weiterer substituierender Gruppen aufgestellte Regel nicht für alle Fälle anwendbar. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 263.)  $\delta$

**Verhalten paraalkylierter Phenole gegen das Carosche Reagens.**

Von Eug. Bamberger.

Paraalkylierte Phenole werden durch Sulfomonopersäure zu Chinolen oxydiert, indem die Elemente des Hydroperoxydes angelagert werden: Die so bewirkte Oxydation von *p*-Kresol zu Toluchinol, *as-m*-Xylenol zu *as-m*-Xylochinol, Mesitol zu Mesitylchinol und Pseudocumenol zu 2,4,5-Trimethylchinol hat keine präparative Bedeutung, da die Ausbeute an den betreffenden Chinolen äußerst gering ist. Zugleich mit den letzteren entsteht eine Reihe amorpher und öligere Stoffe, deren Natur nicht aufgeklärt worden ist. Unter den Oxydationsprodukten des Mesitols fand sich in äußerst geringer Menge neben dem Mesitylchinol eine mit diesem isomere, bei  $104,5-105^\circ$  schmelzende Substanz  $C_9H_{12}O_2$ , welche den (noch unbekanntes) dimethylierten *p*-Oxybenzylalkohol darstellt. Das Mesitol wird also durch Sulfomonopersäure gleichzeitig in zweierlei Weise an dem zur Hydroxylgruppe in para-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom oxydiert:



Bei der Oxydation des Pseudocumenols mit Caros Reagens wurde zugleich mit dem 2,4,5-Trimethylchinol das von Auwers entdeckte Dipseudocumenol erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2028.)  $\beta$

**Über Diazoniumazide,  $Ar.N_5$ .**

Von A. Hantzsch.

Alle Versuche zur Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure  $N_5H$ , des Pentazols, sind bisher erfolglos gewesen. Es wurden aber durch Einwirkung von Derivaten des Azoimides auf Diazohydrate Verbindungen von der Formel  $Ar.N_5$  erhalten, die einer Erwähnung wert sind. Sie enthalten zwar fünf miteinander verbundene Stickstoffatome, jedoch nicht den Stickstoff-Fünfring; sie sind vielmehr, gemäß ihrer Bildung, nichts anderes als Diazoniumsalze der Stickstoffwasserstoffsäure  $Ar.N.N \leftarrow N$  und besitzen alle nach dieser Formel zu erwartenden Eigenschaften echter Salze. Diazoniumazide entstehen und lassen sich am leichtesten isolieren bei Wechselwirkung zwischen Antidiazohydraten und Stickstoffkohlenensäureester  $N_3.COOC_2H_5$  in ätherischer Verdünnung. Verf. hat das *p*-Nitrobenzoldiazoniumazid und das *p*-Benzoylbenzoldiazoniumazid dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2056.)  $\delta$

**Über Diazoniumfluoride.**

Von A. Hantzsch und R. Vock.

Den Verf. ist es gelungen, durch Diazotierung von Anilinbasen in einem Gemische von Eisessig und stärkster wässriger Flußsäure mit Amylnitrit bei etwa  $-15^\circ$  Diazoniumfluoride zu erhalten und diese Fluoride durch Äther im Kältegemisch auszufällen. Die so erhaltenen Salze sind stets saure Diazoniumfluoride,  $Ar.N_2F.HF$ . Die sauren Diazoniumfluoride sind dem sauren Ammoniumfluorid einerseits und gewissen sauren Diazoniumchloriden  $Ar.N_2Cl.HCl$  andererseits analog; sie sind leicht in Wasser löslich, besitzen stark saure Reaktion und sind relativ um so beständiger, je stärker negativ der Benzolrest durch Substituenten geworden ist. Bei der Zersetzung der Diazoniumfluoride entstanden bei Ausschluß von Wasser stets fluorfreie Benzole neben harzigen Produkten, bei Anwesenheit von Wasser Phenole bezw. Diazaminokörper. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2059.)  $\delta$

**Zur Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen.**

Von A. Hantzsch und R. Vock.

Nach den Untersuchungen von Hantzsch<sup>4)</sup> führt die normale Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen zu Phenoläthern; nur aus halogenisierten Diazoniumsalzen bilden sich, und zwar mit zunehmender Negativität des Benzolrestes in zunehmender Menge, halogenisierte bezw. nitrierte Benzole. Da diese letztere Reaktion bei halogenisierten Diazoniumhaloiden durch Äthylalkohol in höherem Grade begünstigt wurde als durch Methylalkohol, schien auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen statt von Phenoläthern mit zunehmendem Molekulargewichte des Alkohols zuzunehmen. Diese Vermutung hat sich völlig bestätigt. Mit gewöhnlichem Diazoniumchlorid reagiert primärer und auch sekundärer Propylalkohol noch analog wie Methyl- und Äthylalkohol; es entstehen nur die beiden Propylphenyläther und nicht einmal Spuren von Propylaldehyd bezw. Aceton; Gärungsamylalkohol liefert dagegen nur noch zum Teil Amylphenyläther, zum Teil auch Valeral bezw. ein Kondensationsprodukt derselben, und der noch höher molekulare Benzylalkohol erzeugt vorwiegend Benzaldehyd und nur wenig Benzylphenyläther. Von mehrwertigen Alkoholen reagiert das niedrig molekulare Glycerin analog den Propylalkoholen und bildet außer Harz nur Glycerinmonophenyläther, wogegen Mannit und Benzoin durch Diazoniumchlorid überhaupt nicht angegriffen werden. Tribrombenzoldiazoniumsulfat, das sich schon mit Methyl- und Äthylalkohol fast ausschließlich in Aldehyd und Tribrombenzol umsetzt, oxydiert auch die erwähnten höheren einwertigen Alkohole zu Aldehyden bezw. Ketonen, verwandelt aber weder Glycerin in Glycerose, noch Mannit in Mannose, sondern erzeugt mit diesen mehrwertigen Alkoholen nur Harze, obgleich auch hierbei Tribrombenzol entsteht. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2061.)  $\delta$

**Zur Reduktion von Diazoverbindungen.**

Von A. Hantzsch und R. Vock.

Die Verf. haben folgende Resultate gewonnen. Alle Normaldiazolösungen liefern mit alkalischer Zinnoxidullösung außer Benzol auch Phenylhydrazin, und zwar schon unter  $0^\circ$ ; alle Antidiazotate bleiben hierbei intakt; nur das Tribromantidiazotat wird, aber erst beim Erwärmen, zu Tribrombenzol reduziert. Als einziger erheblicher chemischer Unterschied zwischen isomeren Diazotaten bleibt deren verschiedenes Verhalten gegen Zinnoxidullösung bestehen. Um so mehr wird es aber gerade deshalb wahrscheinlich, daß diese Reduzierbarkeit einer „normalen“ Diazolösung gar nicht dem Syndiazotate bezw. dessen Ionen, sondern dem in jeder normalen Diazolösung bis zu einem gewissen Grade vorhandenen Diazoniumhydrat oder dessen Hydratisierungsprodukt  $Ar.N.N \leftarrow \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$  zukomme; denn eine normale Diazolösung stellt bekanntlich ein von der Verdünnung (Hydrolyse) bezw. dem Natrongehalt abhängiges Gleichgewicht folgender Stoffe dar:



Somit ist hiernach die in einer normalen Diazolösung durch Alkalistannit reduzierbare Substanz nicht das Diazotat, sondern entweder das Diazoniumhydrat in dissoziiertem oder undissoziiertem Zustande oder auch dessen Wasser-Additionsprodukt (das in obiger Formulierung durch Klammern gekennzeichnet ist). Die Bildung des Benzols, welche, wie schon Eibner hervorgehoben hat, durch Reaktion zwischen Phenylhydrazin und der Normaldiazotatlösung erfolgt:  $C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_5.N_2.OH = 2C_6H_6 + 2N_2 + H_2O$ , wird aber ebenfalls nicht durch das Syndiazotat oder das hydrolytisch erzeugte Syndiazohydrat erfolgen; vielmehr wird auch hier das in der Normaldiazolösung vorhandene und beim Verschwinden immer wieder nachgebildete Diazoniumhydrat der wahre Träger der Reaktion sein und mit dem Phenylhydrazin wohl unter Bildung eines intermediären Additionsproduktes reagieren. Die Einwirkung von gewöhnlichem Hydrazin und von Hydroxylamin auf Diazotate ist viel energischer; durch beide Basen werden sowohl Normaldiazolösungen, wie auch Antidiazolösungen zu Kohlenwasserstoffen reduziert. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2065.)  $\delta$

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 340; D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3337.

Beiträge zum Studium der  $\alpha$ -Naphthylaminsalze.

Von J. Franěk und J. Novák.

Die Verf. haben das bis jetzt noch nicht näher beschriebene  $\alpha$ -Naphthylaminnitrat auf zwei Wegen hergestellt, erstens durch Zersetzen von Baryaminnitrat durch  $\alpha$ -Naphthylamin, und zweitens durch Einwirkung von Salpetersäure auf  $\alpha$ -Naphthylamin. Die Verf. haben festgestellt, daß die Lösung des  $\alpha$ -Naphthylaminnitrates durch längeres Kochen sich zersetzt. Das  $\alpha$ -Naphthylaminnitrat bildet weiße, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Nadelchen. An der Sonne wird es violett; bei 90° getrocknet, zersetzt es sich schon teilweise. Das reine salpetersaure  $\alpha$ -Naphthylamin ist in Alkohol und in Wasser leicht, in Äther schon schwieriger löslich. (*Listy chemické* 1903. 27, 7, 161.) *jc*

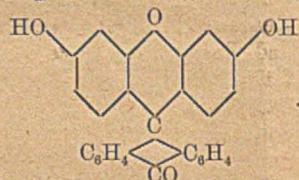
## Über Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen.

Von W. Scharwin und Kusnezof.

Das Anthrachinon läßt sich unter Wasseraustritt mit gewöhnlichem Phenol kondensieren. In einem zugeschmolzenen Rohre wurde ein inniges Gemisch von je 20 g fein pulverisiertem Anthrachinon und Phenol mit 25 g Zinntetrachlorid etwa 6—7 Std. auf 140° erhitzt. Das gereinigte Phenolanthrachinon bildet kleine, farblose Nadeln, die unter dem Mikroskope als sehr gut ausgebildete, lange, flache, beiderseits symmetrisch zugespitzte Prismen erscheinen. Die Substanz schmilzt unter Braunfärbung bei 308—309°, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkalien, in Alkohol, in heißem Eisessig, Phenol und Naphthalin, schwieriger in Äther, sehr wenig in kochendem Benzol und gar nicht in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenolanthrachinon mit rein gelber Farbe, die aber beim Erwärmen in ein schönes Rotviolett übergeht. Die Reaktion ist äußerst empfindlich und eignet sich zum Nachweise von Phenolanthrachinon. Das Phenolanthrachinon läßt sich sehr leicht wieder durch einfaches Erhitzen in Anthrachinon und Phenol spalten. Es enthält zwei Hydroxylgruppen, die sich acetylieren und benzoylieren lassen. Die Struktur des Phenolanthrachinons ist, wie folgt, anzunehmen:

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$  — Die Verf. haben ferner das Resorcinanthrachinon dargestellt.

Dieses bildet ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, das in Alkalien, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Eisessig leicht, schwerer in Äther und Chloroform, äußerst schwierig in Benzol und gar nicht in Ligroin löslich ist. In Wasser ist die Substanz auch etwas löslich; durch Gegenwart von Säuren wird die Löslichkeit bedeutend gesteigert. Alle diese Lösungen zeigen eine mehr oder weniger intensive gelbbraune Färbung und eine grüne Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Resorcinanthrachinon mit olivgrüner Farbe. Das Resorcinanthrachinon enthält zwei Hydroxylgruppen, die sich acetylieren lassen. Seine Struktur läßt sich durch die folgende Formel ausdrücken:



Das Resorcinanthrachinon ist demnach dem Fluorescein analog konstituiert und ist ihm auch sonst ähnlich. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2020.) *δ*

## Zur Kenntnis des Thioacridons und des Selenacridons.

Von Alb. Edinger und J. C. Ritsema.

Aus den Untersuchungen Edingers und Arnolds hatte sich ergeben, daß Benzylchlorid, Benzoylchlorid, Methyljodid nach der Vorschrift von Baumann und Schotten auf Thioacridon so einwirken, daß die Verbindungen  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSC}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSCOC}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSCH}_3$  entstanden. Die Verf. ließen nun auch solche Verbindungen auf eine alkalische Lösung von Thioacridon einwirken, bei denen das Halogenderivat im aromatischen Kern selbst substituiert war. Außer dem Äthylthioäther, ferner dem *o*- und *p*-Nitrobenzylthioäther wurden auch die analogen Verbindungen mit Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid erhalten. Nachdem so die dem Acridon analoge Schwefelverbindung genügend charakterisiert war, wurde versucht, auch die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen zu erhalten. Auf dem direkten Wege ist dies aber nicht möglich. Als aber Selenatlösung auf *meso*-Chlor- oder -Bromacridin zur Einwirkung gebracht wurde, konnte in fast quantitativer Ausbeute das Selenacridon erhalten werden. Die Verbindung schmilzt bei 238°, kristallisiert in schwarzbraunen drusenförmig angeordneten Nadeln (aus Aceton) und zeigt im übrigen ein dem Thioacridon ähnliches Verhalten; nur ist das Selen viel leichter durch Sauerstoff zersetzt als der Schwefel. Es kann auch nach der Baumann-Schottenschen Reaktion in die entsprechenden Selenäther verwandelt werden. Hierauf wurden Versuche unternommen, auch die entsprechende Tellurverbindung aus Tellurkalium und *meso*-Bromacridin herzustellen. Wenn auch im ersten Augenblicke sich die gesuchte Tellurverbindung bildete, so war es doch unmöglich, sie rein zu erhalten, denn das Telluracridon wird bereits durch den Luftsauerstoff in Tellur und Acridon gespalten. Schließlich wurde die Konstitution eines schwefelhaltigen Nebenproduktes festgestellt, das sich bei der Darstellung von *meso*-Bromacridin gebildet hatte<sup>5)</sup>. Es lag *meso*-Acridylsulfid vor. (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 68, 72.) *δ*

## Studium über Nikotin.

Von C. Kippenberger.

Läßt man Jod auf eine Lösung von Nikotin in Chloroform oder in Äther einwirken, so findet eine intramolekulare Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod unter Bildung von Salzen statt, welche in Chloroform und Äther unlöslich sind. Weder das Chloroform, noch der Äther werden durch Jod angegriffen, vielmehr vermögen die entstehenden Nikotinverbindungen Chloroform als Krystallchloroform aufzunehmen. Nach den Untersuchungen des Verf. bestehen die bei der Einwirkung von Jod auf Nikotin sich bildenden sogen. Roussinschen Krystalle aus Jodiden des jodwasserstoffsäuren Nikotins, bei welchen das Nikotin zum Teil durch Monojodnikotin substituiert ist; außerdem enthalten die Roussinschen Krystalle auch basische Salze des Nikotins und Jodnikotins. Zur Ermittlung obiger Resultate ist eine Trennung des durch Wasserstoffsubstitution eingetretenen Jodes, des in Form von Jodwasserstoff vorhandenen Jodes, sowie des als Superjodid angelagerten Jodes erforderlich. Diese Trennung beruht einerseits auf der schwachen Dissoziationsfähigkeit der Nikotinsalze in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von viel Schwefelsäure und der hierdurch erreichten Beständigkeit von freiem Jod neben Nikotinsulfat in Lösungen der Superjodide der jodwasserstoffsäuren Salze; andererseits wird die genannte Trennung dadurch ermöglicht, daß Nikotin und Jodnikotin in alkoholischer Lösung durch Phosphorwolframsäure abgeschieden werden, und daß Jodnikotin durch Silbersulfat nicht angegriffen wird. Verf. vermutet, daß die Halogenikotine als intermediäre Zwischenprodukte bei der Bildung der von Pinner studierten sauerstoffhaltigen Nikotinabkömmlinge auftreten. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 232.) *st*

## Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. (III. Mittel.)

Von O. A. Levene.

Da es dem Verf. gelang, bei der Verarbeitung einer größeren Menge von Milznucleinsäure außer dem Thymin und Cytosin auch Uracil nachzuweisen, so teilt er die Methode mit, welche er zur Trennung der drei Pyrimidinderivate angewendet hat. Die Basen werden mit Silbernitrat und Barytwasser niedergeschlagen, das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und die silberfreie Lösung bei vermindertem Druck eingedampft und etwa 48 Stunden stehen gelassen. Das Thymin scheidet sich dann quantitativ aus. Aus der Mutterlauge wird der vorhandene Baryt quantitativ mit Schwefelsäure entfernt; das Filtrat vom schwefelsäuren Baryt wird konzentriert und heiß mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Es schied sich bald ein Niederschlag aus, der aus prismatischen Nadeln bestand, er wurde abfiltriert und die Mutterlauge stehen gelassen. Beim Abkühlen entstand ein zweiter Niederschlag, welcher aus kristallinen kugelförmigen Aggregaten bestand. Die beiden Pikrate behielten ihr Aussehen auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser und schmolzen bei verschiedenen Temperaturen, das erste schmolz bei 275° C., während das zweite schon bei 250—255° C. sich zersetzte. Die beiden Pikrate wurden in die Sulfate übergeführt und kristallisierten dann ganz gleichförmig in langen prismatischen Nadeln. Die freie Base wurde aus dem Sulfate erhalten, indem man es in Wasser löste und die Schwefelsäure quantitativ mit Barytwasser entfernte; aus heißem Wasser kristallisierte die Base in glänzenden Blättchen. Die Substanz verhielt sich zum Jodwismutjodkalium wie das Thymuscytosin. Die Mutterlauge vom Cytosin-Pikrat wurde von der Pikrinsäure mit Schwefelsäure und Äther befreit, die Schwefelsäure quantitativ mit Barytwasser entfernt und die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Es schied sich beim Abkühlen ein Niederschlag aus, welcher das Aussehen des Uracils hatte und sich bei 315° C. zersetzte. Das Vorkommen von Uracil im Tierkörper ist schon früher beobachtet. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 38, 80.) *ω*

## Weitere Untersuchungen über das Cytosin.

Von A. Kossel und H. Steudel.

Nach ausführlichen Mitteilungen über die Darstellung des Cytosins und die nachgewiesene Verbreitung desselben in tierischen Organen, sowie die Entstehung aus den Nucleinstoffen teilen die Verf. mit, daß das Cytosin ebenso wie das Thymin und Uracil zu denjenigen organischen Verbindungen gehört, welche in allen entwickelungsfähigen Zellen zu finden sind. Zum Beweise dieser Behauptung versuchten sie, den Nachweis des Cytosins auch in der Hefezelle zu führen, was ihnen sicher gelang. Hierdurch ist die Entstehung des Cytosins aus den Nucleinstoffen der Hefe sicher nachgewiesen. Von den Salzen des Cytosins haben die Verf. das Cytosinpicrat, Cytosinplatinchlorhydrat, Cytosinnitrat und die Cytosinsulfate untersucht. Als Konstitutionsformel ergibt sich für das Cytosin:

$$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CNH}_2 \\ | \\ \text{CO} \quad \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH}-\text{CH} \end{array}$$

welche der Bildung des Uracils am besten entspricht. Durch Oxydation und Anlagerung von CONH kann eine Bildung von Harnsäure aus Cytosin erfolgen. Es kann also als eine Vorstufe der Harnsäure und der Purinverbindungen betrachtet werden. Andererseits erhebt sich die Frage, ob das Cytosin und Uracil nicht als Abbauprodukte der Purinderivate aufzufassen sind. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 38, 49.) *ω*

5) *Journ. prakt. Chem.* 1901. 64, 473.

## Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper. II. Mitteilung.

Von Fr. Kutscher.

Da ein Teil jener Eiweißkörper, die früher von Kossel und dem Verf. auf ihren Gehalt an Hexonbasen untersucht waren, sich nach den Arbeiten von Ritthausen wegen ihres hohen Gehaltes an Glutaminsäure zu derartigen Untersuchungen ausgezeichnet eignen, so hat sie Verf. benutzt, um zunächst zu bestimmen, wie viel Glutaminsäure sich aus ihnen gewinnen läßt, wenn als Spaltungsmittel Schwefelsäure angewandt wird. Der Gang der Untersuchung ergab, daß vor der Gewinnung der Glutaminsäure zunächst das Tyrosin möglichst vollkommen abzuschneiden war. Untersucht wurden die gesamten Kleberproteinstoffe des Weizenmehles, also das Glutencasein, das Glutenfibrin, das Gliadin und Mucedin, weiter das Zein und von den tierischen Eiweißstoffen das Thymushiston. Die aus den verschiedenen Eiweißkörpern gewonnenen Mengen der Glutaminsäure hat Verf. tabellarisch zusammengestellt, ebenso die Zahlen über die Verteilung des Stickstoffs auf die verschiedenen Spaltungsprodukte. Was die Proteinstoffe des Weizenklebers anbetrifft, über welche die Meinungen sich widersprechen, so gestatten die in der Arbeit des Verf. für das Tyrosin und die Glutaminsäure gewonnenen Zahlen, zweifellos die Entscheidung dahin zu treffen, daß sich unter den alkohollöslichen Bestandteilen des Weizenklebers mindestens zwei verschiedene Eiweißkörper befinden müssen. Das Glutenfibrin ist vor den anderen ausgezeichnet durch seinen hohen Gehalt an Tyrosin und seinen geringen Gehalt an Glutaminsäure. Die Mengenunterschiede, welche sich im Tyrosin und der Glutaminsäure gegenüber den gleichen aus Gliadin und Mucedin gewonnenen Körpern finden, liegen völlig außerhalb der Fehlergrenze. Das Gliadin und Mucedin hingegen haben bisher eine ausgezeichnete Übereinstimmung in allen quantitativ bestimmten Spaltungsprodukten gezeigt, die ihre Identität mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit erweist. Demnach würde sich also der Weizenkleber der Hauptsache nach aus 3 verschiedenen, durch ihre Spaltungsprodukte wohlcharakterisierten und unterscheidbaren Eiweißkörpern zusammensetzen. Verf. schlägt vor, in Zukunft die beiden identischen Körper Gliadin und Mucedin unter dem Namen Gliadin zusammenzufassen. Es würde also der Weizenkleber bestehen aus dem in Alkohol ganz unlöslichen Glutencasein, dem in kaltem 60-proz. Alkohol wenig löslichen Glutenfibrin und dem in kaltem 60-proz. Alkohol leicht löslichen Gliadin. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 111.)

Über die molekulare Umlagerung von Imidosäureanhydriden. Von H. L. Wheeler und T. B. Johnson. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 24.)

Über gewisse Nitroderivate des vinalen Tribrombenzols. Von C. Loring Jackson und A. H. Fiske. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 53.)

3-Nitrothalychlorid und seine Reaktion mit Ammoniak und mit aromatischen Aminen. Von Victor John Chambers. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 601.)

Die Einwirkung der Natriumsalze zweibasischer Säuren auf salzsaures Anilin und von Anilin auf Phthalychlorid und Succinylchlorid. Von Frederick L. Dunlap und F. W. Cummer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 612.)

Einige Derivate der *p*-Sulfozimtsäure. Von F. J. Moore. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 622.)

Zur Kenntnis der Aldehyde. (2. Abhandl.) Diphenaminverbindungen der Aldehyde. Von A. Eibner. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 121.)

Über die Anlagerung von Krystallfluorwasserstoff an Oxalate und an Ammoniumtartrat. Von R. F. Weinland und W. Stille. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 149.)

Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen. Von H. Wieland. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 154.)

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Rupe über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen. Von J. W. Brühl. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 256.)

Über einige Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthocumarins. Von Kurt Bartsch. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1966.)

Über die Anlagerung von Haloidwasserstoff an Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung. (1. Mitteilung.) Von Wl. Ipatiew und Ogonowsky. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ kurz berichtet worden<sup>6)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1988.)

Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen. (4. und 5. Mitteilung.) Von Wl. Ipatiew<sup>7)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 37, 1990, 2003.)

Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen. 6. Mitteilung von Wl. Ipatiew und W. Huhn. 7. Mitteilung von Wl. Ipatiew und W. Leontowitsch. Auch dieser beiden Arbeiten ist schon in der „Chemiker-Zeitung“<sup>8)</sup> Erwähnung getan. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2014, 2016.)

Über Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen. Von W. Scharwin und Schorigin. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2025.)

Weiteres über die Oxydation des *o*-Aminobenzaldehyds und über seine Beziehungen zum Benzoxazol. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2042.)

Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen. Von A. Hantzsch (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2069.)

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf Alkaloide beim Schmelzen derselben mit Harnstoff. Von G. Frerichs. (Arch. Pharm. 1903. 241, 259.)

Zur Chemie des Gorgonins und der Jodgorgosäure. Von M. Henze. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 60.)

Wirkung der salpetrigen Säure auf die Oxime der Santoninreihe. Von L. Francesconi u. F. Ferrulli. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 188.)

Über die Monoäther der Chinondioxime. Von R. Oliveri-Tortorici. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 237.)

Über Methyl- bzw. Äthylacetoläther und einige Derivate derselben. Von G. Leonardi u. M. DeFranchis. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 316.)

## 4. Analytische Chemie.

## Die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers.

Von H. Geelmuyden.

Zur eventuellen Klärung der Frage, ob die im Meerwasser vorhandenen anorganischen Stickstoffverbindungen zur Deckung der stickstoffhaltigen Nahrung der Meerpflanzen hinreichen, hat Verf. im Meerwasser am Christianiafjord Bestimmungen von salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak auszuführen versucht und beobachtet, daß der Gehalt der salpetrigen Säure ( $N_2O_3$ ) in den an der Oberfläche entnommenen 5 Wasserproben 0,014—1,206 mg und der Ammoniakgehalt bei 10 Wasserproben 0,028—0,19 mg für 1 l beträgt. Spuren von Salpetersäure konnten nur ein einziges Mal in dem Meerwasser nachgewiesen werden. Als Reagens verwendet man hierbei zweckmäßig eine Lösung von 3 g Diphenylamin in 180 ccm konz. Schwefelsäure, welche durch Zusatz von 5-proz. Salzsäure auf 250 ccm gebracht wird. Bei der Ausführung werden 25 ccm Wasser mit 25 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und nach dem Erkalten mit 1 ccm Diphenylaminlösung versetzt. Auf diese Weise lassen sich noch 0,4 mg Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) in 1 l Wasser nachweisen. Die mit Diphenylamin angestellten Versuche, die Salpetersäure kolorimetrisch quantitativ zu bestimmen, lieferten bis jetzt kein befriedigendes Resultat. Zum Nachweis der salpetrigen Säure im Meerwasser ist Jodzinkstärkekleister nicht geeignet, da dieser mit Meerwasser fast immer eine Reaktion gibt, auch wenn keine salpetrige Säure vorhanden ist; als Reagens verwendet Verf. das bekannte Griessche Reagens, d. h. eine wässrige Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin, Sulfanilsäure und Essigsäure. Das Reagens kann auch zur kolorimetrischen quantitativen Bestimmung Verwendung finden, vorausgesetzt daß die salpetrige Säure nicht mehr als 0,6 mg in 1 l beträgt. Ist der Gehalt an salpetriger Säure größer, so tritt statt der roten Färbung eine gelbliche auf. Bei der Ausführung der Bestimmung versetzt man 150 ccm Meerwasser mit 5 ccm Eisessig und 1 ccm Griesschem Reagens. Als Vergleichsflüssigkeit darf nicht destilliertes Wasser verwendet werden, da die Reaktion bei diesem, auch bei gleichem Gehalt an salpetriger Säure, nicht so stark auftritt, sondern man benutzt ebenfalls Meerwasser, welches mit einer bekannten Menge Nitrit versetzt wird, vergleicht beide Flüssigkeiten mit dem Kolorimeter und berechnet den Gehalt an salpetriger Säure in bekannter Weise. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 276.)

## Die Chlorbestimmung nach Denigès in Anwendung auf die Untersuchung von stehenden Gewässern.

Von J. M. Silber.

Die Bestimmungen von Chlor in Flüssigkeiten nach Mohr oder Volhard sind sehr einfach und genau, doch müssen die Lösungen unbedingt farblos und frei von organischen Substanzen sein. In Fällen, wo dies nicht möglich ist, wie beim Harn, wird die Denigèssche Methode mit Erfolg angewendet. Verf. vergleicht die Chlormengen im Harn nach den angegebenen Methoden und findet:

nach der Gewichtsanalyse . . .	0,960 Proz. NaCl.
„ Denigès . . . . .	0,954 „ „
„ Volhard . . . . .	0,927 „ „
„ Mohr . . . . .	1,070 „ „

Danach gibt die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors mit der Bestimmung nach Denigès sehr gut übereinstimmende Resultate, und letztere Methode kann bequem bei Wasseranalysen benutzt werden. (Farmazett 1903. 11, 660.)

## Über eine Reinigungsmethode des Cers und Trennung desselben von Thor.

Von N. A. Orlow.

Die Lösung der Cermetalle wird mit Natriumacetat und bei Zimmertemperatur mit oxalsaurem Ammonium versetzt. Schon in der Kälte wird ein Teil des Ceroxydes zu Oxydul reduziert und scheidet sich ab. Auch trübt sich die orange Lösung bald, scheidet aber beim Zusatz von einigen Tropfen Natriumsulfid sofort einen weißen Niederschlag von Dioxyd ab. Zur Trennung des Thors von den Cermetallen wird seine Löslichkeit in oxalsaurem Ammonium benutzt, doch da diese Reaktion gewöhnlich in der Wärme vorgenommen wird, so ist eine Verunreinigung mit Cer nicht möglich; wird die Trennung aber in der

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 191.<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 730.<sup>8)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 26, 1223.

Kälte vorgenommen, so ist das Ceroyd zuerst in Ceroydul überzuführen. Diese Methode kann zur systematischen Trennung der Cermetalle dienen, indem man die durch Glühen erhaltenen Oxyde in Schwefelsäure löst und der kalten Lösung einen Überschuß von oxalsaurem Ammonium zusetzt. Im Rückstande verbleiben Lanthan, Praseodym, Neodym und Ceroydul, in Lösung gehen Ceroyd und Thor. Aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich etwas Cer ab und bei Zusatz einer Mineralsäure Thor. Aus den Gemischen von Lanthan, Didym und Ceroydul kann das letztere auf dieselbe oder eine andere Weise getrennt werden. (Farmaz. Journ. 1903. 42, 877.) *a*

### Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung.

Von M. E. Heiberg.

Verf. hat eine neue Methode für Thalliumsulfat ausgearbeitet: 0,2 bis 1 g des Sulfates wird in einer mattierten Platinschale in 80–100 ccm Wasser gelöst, mit 2–6 ccm  $\frac{7}{10}$ -Schwefelsäure und 5–10 ccm Aceton versetzt und derart elektrolysiert, daß die Schale als Anode und eine Platinscheibe als Kathode dient. Die Klemmenspannung darf von 1,7 bis 2,3 V. variieren; wenn die Elektrolyse beinahe beendet ist, kann man ohne Schaden bis 2,5 V. gehen, doch muß eine starke Gasentwicklung an der Anode vermieden werden, da das Oxyd sich dadurch von der Elektrode löst. Die Stromstärke wird kaum mehr als 0,02–0,05 A. betragen, da die Lösung schlecht leitet. Die Temperatur muß in dem Intervall von 50–55° und das Vakuum konstant gehalten werden. Wenn 0,5 ccm des Elektrolyten in 3–5 ccm 5-proz. Jodkaliumlösung keine oder nur eine Spur von Opaleszenz zeigt, so ist die Ausfällung zu Ende. Die Lösung wird dann schnell aus der Schale gegossen und das Oxyd mehrmals mit Wasser gespült, danach zweimal mit Alkohol, einmal mit Äther, und dann wird in einem zuvor erwärmten Trockenschranke bei 160–165° in 20 Min. getrocknet. Man kühlt im Exsikkator ab und wägt. Die Berechnung läßt sich dann mit dem Oxyde  $Tl_2O_3$  ausführen. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 347.) *d*

### Die Anwendung des Zinks zur Reduktion bei der Bestimmung von Vanadinsäure.

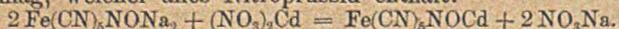
Von F. A. Gooch und R. D. Gilbert.

Die Anwendung von Zink zur Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd erfolgt am zweckmäßigsten in der folgenden Weise<sup>9)</sup>: Das eingezogene Ende eines Glasrohres von 2 cm innerem Durchmesser und 50 cm Länge wird an einen Hahn angeschmolzen, an dem andererseits ein Rohr von 0,5 cm innerem Durchmesser und 24 cm Länge sitzt. In die Verengung des weiteren Rohres wird ein Stück Platindrahtnetz gelegt und auf dieses eine etwa 2 cm starke Schicht von Glaswolle; diese bedeckt man schließlich mit einer etwa 40 cm hohen Säule von amalgamierten Zinkstücken, die so groß sind, daß sie durch ein Sieb mit 8 Maschen auf 1 cm hindurchgehen. Das engere Rohr geht durch einen Gummistopfen auf einen Vakuumkolben hindurch; letzterer steht durch einen Druckregulator mit einer Luftpumpe in Verbindung. Bei der Benutzung des Apparates wird zunächst die Pumpe in Gang gesetzt und der Regulator so eingestellt, daß etwa ein Unterdruck von 20 cm Wasser entsteht. Hierauf erwärmt man das Zink noch mit etwa 100 ccm der verdünnten Säure und etwa 250 ccm destilliertem Wasser. Während der ganzen Operation muß das Zink von Flüssigkeit bedeckt bleiben, so daß es nicht mit der Luft in Berührung kommt. Die lavendelblaue Flüssigkeit im Kolben enthält Vanadindioxyd; sie nimmt beim Durchleiten eines Luftstromes die blaue Farbe der Vanadintetroxydlösungen an. Die Verf. behandelten die im Kolben gesammelte Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen und bei wechselnder Zeitdauer mit Luft und titrierten sie sodann nach dem Erwärmen auf 80° mit  $\frac{20}{100}$ -Kaliumpermanganatlösung, die gegen  $\frac{20}{100}$ -Arsentrioxidlösung eingestellt war. Die Einwirkung des molekularen Luftsauerstoffs ist aber nicht hinreichend, um alle niedrigen Oxyde in saurer Lösung vollständig in nicht allzu langer Zeit in Vanadintetroxyd überzuführen. Die Verf. haben nun gefunden, daß Silberoxyd und Silbersalze zwar die niedrigen Oxyde angreifen, das Tetroxyd jedoch unverändert lassen. Bei den Versuchen mit Silbersulfat behandelten die Verf. die Vanadinsäurelösung in dem Reduktionsrohr genau in der beschriebenen Weise; nur wurde vor Beginn des Versuches der Aufnahmekolben mit Silbersulfatlösung beschickt. Die Methode gibt für geringe Vanadinnengen übereinstimmende und zuverlässige Werte. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 420.) *d*

### Volumetrische Bestimmung von Nitroprussidalkalien und löslichen Cadmiumsalzen.

Von Fonzes-Diacon und Carquet.

Die Bestimmung eines löslichen Nitroprussides gründet sich auf folgendes Prinzip. Wenn man zu einer Lösung eines Nitroprussides ein bestimmtes Volumen einer titrierten Cadmiumnitratlösung hinzugibt, so bildet sich, da Nitroprussidcadmium in Wasser unlöslich ist, ein Niederschlag, welcher alles Nitroprussid enthält:



Man kann also durch volumetrische Bestimmung des Überschusses von

Cadmiumnitrat das Gewicht des entsprechenden Nitroprussides feststellen. Gleichfalls kann man aber letztere Verbindung direkt bestimmen durch Maßanalyse des gefällten Nitroprussidcadmiums. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 636.) *r*

### Analytische Beobachtungen.

Von N. A. Orlow.

Die Bestimmung des Einfach-Schwefeleisens in der Ackerkrume und im Seeschlamm. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Ackerkrume oder im Schlamm für Heilbäder empfiehlt Verf., den Schwefel mit Säure als Schwefelwasserstoff frei zu machen, ihn über Chlorcalcium getrocknet in einem Liebigschen Kugelapparat in Kupfervitriollösung aufzufangen und auf diese Weise direkt zur Wägung zu bringen. Die Schwefelbestimmung kann mit der Kohlensäurebestimmung kombiniert werden, indem nach dem Kupfervitriol Ätzkali vorgelegt wird. Die Gase werden mittels Aspirators abgesaugt. — Quantitative Bestimmung des Broms in Mineralwässern. Die quantitative Bestimmung geringer Mengen von Brom in Gegenwart größerer Mengen von Chlor ist eine mehr oder weniger genaue und nach einigen Methoden eine recht umständliche. Verf. schlägt vor, die Bunsensche Methode der Abscheidung des Broms durch Chlorwasser kolorimetrisch auszuführen, ganz analog der Neblerschen Ammoniakbestimmung. Als Vergleichsobjekt wird eine Bromkaliumlösung von bekanntem Gehalte benutzt. Obgleich auch diese Methode nicht absolut genau sein kann — denn die Farbenempfindlichkeit des Auges ist individuell —, ist es doch von Vorteil, daß die kleinsten Mengen ohne Eindampfen des Wassers bestimmt werden können. — Qualitative Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von Brom und Jod. Die Methode beruht darauf, daß Bromkalium Chlor-silber in Bromid überführt. Die Lösung, welche Chlor, Brom und Jod enthält, wird von den Säuren der Schwefelgruppe befreit, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß von salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag vollständig vom Silber ausgewaschen. Der Niederschlag oder ein Teil desselben wird mit einer Bromkaliumlösung, 1:1000 oder 500, geschüttelt und abfiltriert. Im Filtrate wird auf Brom mittels Chlorwassers und Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs geprüft. Das Verschwinden des Broms zeigt die Anwesenheit des Chlors in dem untersuchten Körper an. (Farmaz. Journ. 1903. 42, 645.) *a*

### Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Staub in Gasen.

Von Leo Martius.

Die Reinigung der Gase von festen staubförmigen Beimengungen ist eine sehr wichtige Frage geworden. Die Kontrolle über die Arbeitsweise der Waschapparate war bisher sehr umständlich. Verf. konstruierte einen selbsttätigen Betriebs-Kontrollapparat. Es wird zunächst eine Reihe Analysen von Staub in Hochofengasen mitgeteilt, welche die Zusammensetzung solchen Staubes erkennen lassen. Der Staub aus dem Mischraum einer Gaskraftmaschine des Eisenwerkes Klado in Böhmen bestand z. B. aus 24,56 Proz.  $SiO_2$ , 12,31  $Al_2O_3$ , 4,40 Fe, 2,19 Zn, 0,40 Mn, 29,04 CaO, 8,83 MgO, 4,49  $P_2O_5$ , 0,73 S, 1,29 Cl, 4,0 wasserlöslichem Rückstand, 11,61 Glühverlust. Das Verfahren, mit Watte den Staub abzufangen, hat mehrere Übelstände; die Watte ist höchst hygroskopisch, und nur äußerst schwer ist ein ganz homogenes Filter herzustellen, welches den überaus feinen Staub zurückhält. Am besten bewährt sich Filtrierpapier. Bei dem Apparate des Verf. wird zwischen den Rand eines trichterförmigen Metallgefäßes und einem Metalldeckel mit Gasabführrohr eine Filterpapierscheibe eingeschraubt. An dem trichterförmigen Unterteile befindet sich außer dem Gaszuflussrohr noch ein kleines Sammelgefäß zur Abscheidung mitgerissener tropfenförmiger Körper. Außerdem gehört noch dazu eine Gasmeß- und Absaugvorrichtung. Das unreine Gas strömt im Apparate von unten nach oben; die Staubschicht legt sich als gleichmäßiger Belag an die Filterscheibe an und kann in verschiedener Weise der Bestimmung unterworfen werden. Am einfachsten ist die Veraschung des Filters samt Staub in einer Platinschale. Es können an einem Tage erforderlichenfalls sechs Bestimmungen gemacht werden. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 735.) *u*

### Untersuchungen der Cyanidlösungen.

Von J. E. Clennell.

Auf Cyanidwerken befaßt sich die Analyse hauptsächlich mit der Bestimmung des Cyan- und des Alkaligehaltes. Die Titration der Cyanidlauge auf Cyan geschieht nach der Liebigschen Methode mit Silbernitrat.  $AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$ , ferner  $AgCN + KCN = KAg(CN)_2$ . Der Endpunkt gibt sich durch die Trübung zu erkennen. Für die stark verdünnten Cyanidlaugen der Praxis benutzt man eine Silberlösung mit 6,519 g in 1 l, von welcher jedes ccm etwa 0,005 g KCN entspricht. Die einzige Modifikation der Praxis besteht in einem Zusatze von Jodkalium, welches Störungen durch anwesendes Alkali, Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Chlorid, Ferrocyanid, Thiocyanat, Thiosulfat usw. verhindern soll. Bettel setzt Ferrocyanid hinzu. Diese Zusätze sind kein absolutes Mittel, die Beeinflussung der Titration aufzuheben, genügen aber für praktische Zwecke. Man titriert 50 ccm der Lauge nach Zusatz von 5 ccm 1-proz. Kaliumjodidlösung. Trübe Lösungen müssen vorher filtriert werden.

<sup>9)</sup> Beschrieben in Blairs Chemical Analysis of Iron 1902, S. 93.

Kalkzusatz als Klärmittel ist unzulässig. Zur Bestimmung des freien Alkalis titriert man (bei Abwesenheit von Zink) mit Silbernitrat bis zur Trübung, setzt Phenolphthalein zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Säure fertig. Ist Zink zugegen, so fallen die Alkaligehalte zu niedrig aus. Für praktische Zwecke hilft man sich dadurch, daß man vor der Silbertitration Ferrocyankalium hinzusetzt. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 968.) *u*

### Sesamolreaktion mittels Zinnchlorürs.

Von P. Soltsien.

Die Empfindlichkeit der Reaktion leidet bekanntlich darunter, wenn Öl oder Fett und Zinnchlorürlösung nach dem Durchschütteln zu lange emulgiert bleiben. Man kann das vermeiden, wenn man das Öl oder geschmolzene Fett im Reagensglase in etwa dem doppelten Volumen Benzin löst, dazu die Zinnchlorürlösung ( $\frac{1}{2}$  Vol. von dem des Fettes) gibt, kräftig durchschüttelt und das Glas nun in Wasser von etwa 40° taucht. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 524.) *s*

### Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Von Otto Folin.

Nachdem Verf. die Irrtümlichkeiten der Angaben von Arnold und Mentzel teilweise sofort dargetan hat, hat er nun auch Versuche mit reinem Kreatin angestellt, und diese haben ergeben, daß bei 1-stündigem Kochen mit Magnesiumchlorid bei saurer Reaktion und nachherigem Abdestillieren des Ammoniaks wie bei seiner Harnstoffbestimmungsmethode auch dieser Körper keine Spur von Ammoniak abgibt. Somit ist erwiesen, daß weder Harnsäure, noch Kreatin oder Kreatinin, noch Hippursäure oder Glykokoll nach dem Verfahren des Verf. Ammoniak abgibt. Es scheint daher sicher gestellt, daß diese einfache Methode auch in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Harnstoffs im Harn richtige Werte geben muß, und daß die Fehler hierbei minimale sind. Verf. bemerkt noch, daß auch, selbst wenn in besonderen Fällen die vorherige Isolierung des Harnstoffs nötig erscheinen sollte, sein auf der Spaltung des Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure beruhendes Verfahren sich wohl als einfacher und zweckmäßiger erweisen wird als jede andere bis jetzt bekannte Methode. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 548.) *w*

Die Anwendung einer rotierenden Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung von Metallen. Von F. A. Gooch und H. E. Medway. Diese Anwendung einer rotierenden Kathode bietet mancherlei Vorteile. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 414.)

Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung. Von F. W. Küster und Max Grüters. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 454.)

Über eine gewichts- und maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers. Von F. M. Litterscheid. (Arch. Pharm. 1903. 241, 306.)

Zum Nachweise des Zuckers im Harn durch Gärung. Von Th. Lohnstein. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 573.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Nachweis von destilliertem Wasser in künstlichem Mineralwasser.

Von J. M. Silber.

Nachdem das russische Medizinaldepartement die bedingungslose Anwendung von destilliertem Wasser für alle gasierten Getränke angeordnet hat, entsteht die Frage, auf welche Weise dieses nachgewiesen werden kann. Nach einigen Bemühungen ist es dem Verf. gelungen, nachzuweisen, daß der Gehalt an Kieselsäure im gewöhnlichen Wasser als Unterscheidungsmittel dienen kann. 1 l des zu untersuchenden Wassers wird in Platinschalen eingedampft und die Kieselsäure in üblicher Weise bestimmt. Die Untersuchungen wurden in Charkow gemacht, in dessen Leitungswasser in 1 l 30 mg SiO<sub>2</sub> enthalten sind. (Farmazett 1903. 11, 691.)

*Dürften die Verunreinigungen der zu den künstlichen Mineralwässern verwendeten Chemikalien nicht gar zu leicht falsche oder verschleierte Resultate geben? a*

### Nachweis von Thiosulfat in Lebensmitteln, auch bei Gegenwart von Sulfiten.

Von C. Arnold und C. Mentzel.

Der Nachweis von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Sulfiten gründet sich darauf, daß durch Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Lösung, d. h. durch Natriumamalgam, nur Thiosulfate in Sulfide übergeführt werden, während Sulfit unverändert bleiben. Verwendet wird ein noch flüssiges, etwa 0,5 Proz. Natrium enthaltendes Natriumamalgam. Zum Nachweise von Thiosulfat im Fleische übergießt man 10—12 g fein gehacktes Fleisch mit derselben Menge einer aus gleichen Volumteilen Wasser und Alkohol bestehenden Mischung, erhitzt unter Umschwenken langsam zum Sieden und filtriert die Flüssigkeit nach dem Erkalten ab. 2—3 ccm des klaren Filtrates werden mit 1—2 ccm Natriumamalgam und nach etwa 10 Min. langer Entwicklung von Wasserstoff in kurzen Zwischenräumen mit je 2—3 Tropfen einer 2-proz. Natriumnitroprussidlösung versetzt. Enthält das Fleisch nur 1 g Natriumthiosulfat in 10 Pfd., so tritt noch die für Sulfide charakteristische Rotfärbung ein, während man bei Abwesenheit von Thiosulfat eine gelbe Färbung der Flüssigkeit beobachtet. In analoger Weise gelingt auch der

Nachweis von Thiosulfat in Fetten. Obgleich konzentrierte Lösungen von Sulfiten mit Nitroprussidnatrium ebenfalls eine vorübergehende Rotfärbung geben, stören Sulfit bei obigem Nachweise von Thiosulfat nicht im geringsten, denn 3-proz. Sulfitlösungen, welche nie in dieser Stärke in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden können, reagieren mit Nitroprussidnatrium schon nicht mehr. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 550.) *st*

### Neue Reaktionen zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch, sowie zum Nachweise von Wasserstoffsperoxyd in der Milch.

Von C. Arnold und C. Mentzel.

Als neue Reagentien zur Unterscheidung von ungekochter und gekochter Milch empfehlen die Verf. *p*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin und das salzsaure Salz des Diamidodiphenylamins. Das Diäthyl-*p*-phenylendiamin wird als 2—3-proz. alkoholische Lösung verwendet, und zwar versetzt man bei der Ausführung der Reaktion 10 ccm Milch mit einem Tropfen einer 4—5-proz. Wasserstoffsperoxydlösung und mit 6—8 Tropfen des frisch bereiteten Reagens. Enthält die Milch nur 5 Proz. ungekochte Milch, so tritt noch sofort eine Rotfärbung ein, welche allmählich in violett übergeht. Die gesättigte, schwach salzsaure, alkoholische Lösung des salzsauren Salzes des Diamidodiphenylamins, von welcher auf 10 ccm Milch und 1 Tropfen der Wasserstoffsperoxydlösung 6—8 Tropfen verwendet werden, gibt noch eine deutliche grünliche Färbung, sobald die Milch 5 Proz. ungekochte Milch enthält. Noch  $\frac{1}{2}$ —1 Proz. rohe Milch lassen sich mit dem zuletzt genannten Reagens nachweisen, wenn zu der Mischung der Milch mit Wasserstoffsperoxyd ohne Umschütteln 7—8 Tropfen des Reagens hinzugegeben werden. Selbstverständlich sind umgekehrt beide Reagentien auch zum Nachweise von Wasserstoffsperoxyd in der Milch brauchbar. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 548.) *st*

### Über das Vorhandensein einiger schwerer Metalle in irdenen Geschirren und metallenen Gefäßen entstammenden Nahrungsölen.

Von E. Bertarelli.

Anlässlich eines Spezialfalles hat Verf. geprüft, ob Öle oder mit solchen konservierte Nahrungsmittel aus den Behältern Metalle in irgendeiner bedenklicher Menge aufzunehmen vermögen. Zur Prüfung dienten Olivenöl, Rüböl und Sesamöl, ferner das Öl von Ölfischen. Die Gefäße, in welchen die genannten Öle längere Zeit verwahrt und teilweise auch erhitzt wurden, hatten bleihaltige Glasuren oder Verzinnungen mit einem Bleigehalte bis zu 16 Proz., teils waren es gut gereinigte Kupfergefäße. Es ergab sich, daß in der Tat besonders Oliven- und Sesamöl unter besonderen Umständen (langandauernde Berührung mit den erwähnten Verzinnungen und Glasuren, Erhöhung des spontanen Säuregehaltes, andauerndes Sieden) Blei- und Kupferspuren enthalten können, die aber höchstens bei Verzinnungen mit sehr hohem Bleisatz einen hygienisch bedenklichen Grad erreichen. Die Untersuchung der in verzinnnten Büchsen enthaltenen Konserven ergab stets negative Resultate. (Arch. Hyg. 1903. 47, 115.) *sp*

### Buttermilchkonserve, ein neues Säuglingsnährpräparat.

Von Paul Selter.

Nach den Erfahrungen des Verf. ist es, um die vielfach beobachteten guten Erfolge der Buttermilchnahrung sicher zu erzielen, wichtig, eine „rein milchsaure, caseinarme, albuminreichere, fettlose Milch in jederzeit erhaltlicher, nicht verderbender Form“ zu besitzen. Hierzu dient die von den Deutschen Nahrungsmittel-Werken hergestellte Konserve, von welcher 1 T. mit 3 T. Wasser zu versetzen ist. Die resultierende Mischung hat folgende prozentische Zusammensetzung:

Eiweiß . . . . .	2,59	Milchsäure . . . . .	0,5
(Albumin . . . . .)	0,44	Asche . . . . .	0,58
Fett . . . . .	0,5	(CaO . . . . .)	0,06
Zucker . . . . .	8,3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,15
(Rohrzucker . . . . .)	6,0		
Milchzucker . . . . .	2,3		

Der Kalorienwert beträgt etwa 500 Kal. für je 1000 g der fertigen Mischung. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 486.) *sp*

### Über Riedels Kraftnahrung.

Von P. Siedler.

Das Nahrungsmittel besteht aus einem durch Emulgierung hergestellten und im Vakuum bei niedriger Temperatur getrockneten Gemisch aller zum Aufbau des menschlichen Körpers nötigen Stoffe in natürlicher, unveränderter Form. Das Präparat besteht aus den löslichen Kohlenhydraten des Malzes in Verbindung mit den chemisch nicht veränderten, nährenden Substanzen des Hühnereigelbes. Es ist ein Pulver von außergewöhnlichem Wohlgeschmack und unbegrenzter Haltbarkeit, falls man es in wohlverschlossener Büchse aufbewahrt. Die Verdaulichkeit und der Körperansatz sind außerordentlich groß. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus D. Medizinal-Ztg. 1903, No. 53.) *c*

Chemisch-sanitäre Untersuchung von Wurstfabrikaten und gehacktem Fleisch in der Stadt Dorpat. Von A. Senning. (Dissert. Dorpat 1903.)

## 6. Agrikulturchemie.

Über den Einfluß der schwefelsäurehaltigen Düngemittel auf die Wirksamkeit gleichzeitig gegebener phosphorsäurehaltiger Düngemittel verschiedener Art.

Von C. v. Seelhorst.

Im Anschluß an die Arbeiten von Prianschnikow untersuchte Verf. den Einfluß von verschiedenen Stickstoffdüngemitteln auf die Wirksamkeit der Phosphorsäuredüngung und die Einwirkung des Kalkes unter gleichen Verhältnissen. Betrachtet man die absolute Höhe der Ernten, so sieht man die merkwürdige Erscheinung, daß, wenn saure Salze in der Grunddüngung gegeben sind, das Knochenmehl fast dieselben Erträge gegeben hat wie das Thomasmehl, während es bei Nitratdüngung auf kalkärmeren Boden kaum, auf kalkreicheren Boden fast gar nicht wirksam gewesen ist. Die Stickstoffgabe war dabei relativ gering. Auch bei der Einwirkung der verschiedenen Düngergemische auf die Entwicklung der einzelnen Teile der oberirdischen Substanz trat die Wirksamkeit des Knochenmehles bei Gegenwart von sauren Beidüngern äußerst deutlich in die Erscheinung. Die Länge und Stärke der Halme und die Stufenzahl, sowie das Gewicht der Rispen nehmen in ganz gleichmäßiger Weise zu. Die absoluten Halmlängen sind am größten beim Thomasmehl und der einfachen Kalkdüngung, fast ebenso groß beim Knochenmehl, bei der sauren Beidüngung sowohl wie bei der einfachen und doppelten Kalkgabe und beim Thomasmehl mit Nitratdüngung und doppelter Kalkgabe. (*Journ. Landw. 1903. 51, 212.*) *w*

### Die Stickstoffaufnahme des Weizenkornes.

Von Jos. Adorjan.

Da bisher bezüglich der Stickstoffaufnahme des Weizenkornes im Laufe seiner Entwicklung keine Versuchsergebnisse zur Verfügung standen, stellte Verf. Versuche über diese Frage an, aus denen hervorgeht, daß die Stickstoffaufnahme ziemlich gleichmäßig und im Maße der Trockensubstanzbildung verläuft; die letzten Probenahmen zeigen, dem Stagnieren der Trockensubstanz entsprechend, auch in der Stickstoffaufnahme eine Stagnation oder geringe Abnahme. Jene Faktoren, welche auf die Stärkebildung von Einfluß sind, beeinflussen zugleich die Stickstoffaufnahme. Das Resultat dieser Versuche bestätigt also jene Voraussetzung, daß sowohl der Proteingehalt, als auch das Absolutgewicht des Weizens in erster Linie und fast ausschließlich von außerhalb der Pflanze liegenden Faktoren, wie vom Stickstoffgehalte des Bodens, von dem Klima und innerhalb desselben Klimas von den Witterungsverhältnissen, abhängt und die spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Sorten sich nur insofern äußern, als sie die Pflanze der eine Sorteneigenschaft bildenden Vegetationsdauer gemäß unter verschiedene Witterungsverhältnisse bringen und dadurch auf indirektem Wege in der Qualität des Kornes mit der Witterung korrespondierende Änderungen hervorrufen. (*Landw. Versuchsstat. 1903. 58, 281.*) *w*

### Die Tabakkultur in der Astrachanschen Kalmückensteppe.

Bereits Mitte des 18. Jahrhunderts begannen die Kalmücken die Kultur des Tabaks. Durch Vermittelung des landwirtschaftlichen Departements wurden Mitte des 19. Jahrhunderts Kulturversuche mit amerikanischem Samen gemacht. Die Erfolge waren gut, und im Jahre 1902 gab es 96 Plantagen mit einem Areal von 120 Dessjätinen, von welchen 4700 Pud (*nur! Ref.*) Tabak geerntet wurden. Kultiviert wird hauptsächlich die Machorka, und diese wird fast ausschließlich von den Kalmücken selbst konsumiert. (*Farmazett 1903. 11, 603.*) *a*

### Die Entomophyten des Rüsselkäfers der Zuckerrüben (*Cleonus punctiventris*).

Von J. Danysz und K. Wize.

*Cleonus punctiventris* richtet in Rußland große Verheerungen auf den Rübenfeldern an. Man hat schon mehrfach versucht, den Käfer durch künstliche Infektion mit pflanzlichen Parasiten, welche ihn auch spontan befallen, zu vertilgen. Auf Grund eingehender Untersuchungen scheint hierzu besonders *Oospora destructrix* geeignet. Diese entwickelt sich sehr gut auf sterilisierten Kartoffeln bei 22—25°. Zur Infektion der Käfer eignet sich die Zeit, in welcher sie sich im Larven- und Nymphenzustande im Boden befinden. Die auf Kartoffeln gewachsene *Oospora* läßt man in zugemengter sterilisierter Erde sich weiter entwickeln, und von dieser Erde sollen 10 kg für 1 ha dem Rübenboden beigelegt werden. Die bisherigen Versuche im großen zeigen eine starke Zunahme der Infektion unter den Rüsselkäfern mit der Menge des Infektionsmaterials. (*Ann. de l'Institut Pasteur 1903. 17, 421.*) *sp*

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Reines Zinkoxyd.

Von R. Witte.

Das reine Zinkoxyd des Arzneibuches soll durch Glühen von basischem Zinkcarbonat, erhalten durch Fällen einer Zinksulfat- oder -chloridlösung mittels Natriumcarbonates dargestellt werden. Verf. beobachtete aber jetzt ein Zinkoxyd des Handels, welches beim Erhitzen braune

Dämpfe von Stickoxyd (!) entwickelte. Der Gehalt an Salpetersäure wurde auch anderweitig erwiesen. Das Präparat war also jedenfalls aus Zinknitrat dargestellt, welches vielleicht als Nebenprodukt bei irgend einer anderen Fabrikation erhalten war. Auf diese bedenkliche Verunreinigung ist zu achten. (*Apoth.-Ztg. 1903. 18, 450.*) *s*

### Prüfung von Äther und Narkoseäther.

Von W. Wobbe.

Aus der sehr eingehenden Arbeit des Verf. ergibt sich, daß an einen reinen, für Narkosezwecke bestimmten Äther folgende Anforderungen zu stellen sind: 1. Spez. Gew. 0,718—0,720 bei 15°. 2. Siedepunkt nicht unter 34° und nicht über 35°. 3. Der Äther sei völlig wirkungslos gegen Neßlersches Reagens (schärfste Prüfung; noch 0,0005 Proz. Aldehyd und Vinylalkohol reagieren). 4. 20 ccm Äther mit 5 ccm alkalischer Silbernitratlösung<sup>10)</sup> im Glasstöpselzylinder geschüttelt, dürfen keine Reaktion (Aldehyd) hervorrufen. 5. 20 ccm Äther mit 5 ccm Kaliumjodid-Phenolphthaleinlösung (Mischung aus gleichen Teilen 50-proz. Jodkaliumlösung und 1-proz. Phenolphthaleinlösung) im Glasstöpselzylinder geschüttelt, dürfen die wässrige Flüssigkeit nicht röten (Wasserstoffsperoxyd). 6. 20 ccm Äther sollen nach dem freiwilligen Verdunsten im Glasschälchen weder Geruch noch Rückstand hinterlassen. 7. Verdunstet dieselbe Menge Äther unter Zusatz von 5 Tropfen Wasser, so darf der Rückstand nicht sauer reagieren. 8. Der Dampf reinen Äthers reagiert auf empfindliches Lackmuspapier alkalisch. (*Apoth.-Ztg. 1903. 18, 458, 465, 487.*) *s*

### Über fünf neue Arzneimittel.

Von E. Liotard.

1. Thymyltrichloracetat entsteht durch Erhitzen von Thymol und Trichloressigsäure. Die Substanz schmilzt bei 44°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, färbt sich mit Natronlauge. — 2. Amyrol, ein Isomeres des Santalols, wird aus dem westindischen Sandelöl gewonnen; weiße zähe Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,980—0,982, Siedep. 300° bei 75 mm Druck, Drehungsvermögen +28°, färbt sich mit Brom in Chloroform in der Wärme grün, mit salzsaurer Chloralösung violett. — 3. Jodeugenol. Entsprechend dem Aristol dargestellt, bildet es ein gelbliches Pulver von schwachem Eugenolgeruch, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther, fetten Ölen und Natronlauge; Schmp. 78° unter Freiwerden von Jod. Es desinfiziert angeblich besser als Aristol (Jodthymol). — 4. Eukalyptol- $\beta$ -naphthol  $C_{10}H_7O$ .  $C_{10}H_7O$  (?) bildet weiße, seidenartige Nadeln, außer in den Lösungsmitteln der Komponenten auch in Schwefelkohlenstoff löslich, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Natriumhypobromit kastanienbraun, mit Salpetersäure rötlich, ohne Übergang in violett. — 5. Menthylcamphorat, weiße, teigige Masse, unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen; Schmp. 86°, zersetzt sich mit warmem Wasser. (*Les nouv. remèdes 1903. 19, 243.*) *sp*

### Antipileptique Uten.

Von Jablonski.

Dieses als Arzneimittel in den Handel gebrachte Geheimmittel stellt eine intensiv grün gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,104 bei 15° dar. Die Untersuchung ergab: 56 g Bromkalium, 338 g Wasser und 6 g einer bitteren Tinktur (vermutlich Enziantinktur) und gefärbt mit Malachitgrünsulfosäure. Dies läßt sich der Fabrikant J. Uten mit 5 Fr. bezahlen. (*Pharm. Ztg. 1903. 48, 525.*) *s*

### Novozon.

Von Aufrecht.

Unter diesem Namen wird ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver in den Handel gebracht, welches in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren unter Kohlensäureentwicklung löslich ist. Nach Angabe des Fabrikanten soll es ein hochprozentiges Magnesiumsuperoxyd darstellen. Des Verf. Untersuchung zufolge ist es ein Gemenge von etwa 20 Proz. Magnesiumsuperoxyd und 80 Proz. Magnesiumcarbonat. (*Pharm. Ztg. 1903. 48, 585.*) *s*

### Tuckers Specific for Asthma.

Von Aufrecht.

Dieses Geheimmittel ist eine rotbraune, schwach sauer reagierende Flüssigkeit, die als hauptsächlich wirksamen Bestandteil Cocain enthält. Nach den Ergebnissen der Analyse dürfte das Mittel zusammengesetzt sein: Salzsäures Cocain 1, Kalisalpete 5, Glycerin 35, Bittermandelwasser 30, Wasser 25 und Pflanzenextraktivstoffe 4 Prozent. (*Pharm. Ztg. 1903. 48, 585.*) *s*

### Wachs aus Deutsch-Ostafrika.

Von G. Fendler.

Die beiden zur Untersuchung vorliegenden Wachssorten, die eine von schmutzig gelber, die andere von schön dunkelgelber Farbe stimmten im wesentlichen in ihren Eigenschaften mit unserem europäischen Bienenwachs überein. Der charakteristische Honiggeruch war nur äußerst schwach. (*Apoth.-Ztg. 1903. 18, 370.*) *s*

<sup>10)</sup> E. Schmidt, *Pharm. Chem.*, 3. Aufl. Bd. II, S. 207.

## Die analytischen

## Konstanten und die Zusammensetzung des grünen Waxes.

Von Warren Rufus Smith und Frank Bertram Wade.

Grünes Wachs, auch bekannt als Lorbeer- oder Myrtenwachs, wird aus der Frucht von *Myrica cerifera* gewonnen. Die Verf. haben direkt durch Extraktion der Beeren mit Petroläther gewonnenes Wachs untersucht und folgende Zahlen erhalten:

Spez. Gewicht $\frac{22^{\circ}}{15,5^{\circ}}$ . . . . .	0,9806	Verseifungszahl . . . . .	217
" " $\frac{99^{\circ}}{15,5^{\circ}}$ . . . . .	0,878	Jodzahl (v. Hübl) . . . . .	3,9
Schmelzpunkt . . . . .	48 <sup>o</sup>	Reichert-Meißsche Zahl . . . . .	0,5
Erstarrungspunkt . . . . .	45 <sup>o</sup>	Säurezahl . . . . .	30,7
		Brechungsindex, 80 <sup>o</sup> . . . . .	1,4363

Diese Zahlen zeigen die Abwesenheit von Oleinsäure und flüchtigen Säuren und stimmen mit der Ansicht überein, daß grünes Wachs hauptsächlich Palmitin mit einem niedrigeren Glycerid und einer kleinen Menge freier Säure ist. Durch 4-malige Krystallisation aus Petroläther wurde reines Palmitin gewonnen. Wie die meisten Fette zeigt grünes Wachs beim Stehen eine Änderung des Schmelzpunktes und der anderen Konstanten. Die Verf. wollen diese Veränderung des grünen Waxes weiter studieren. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 629.)  $\gamma$

## Die chemischen Bestandteile der Parakresse.

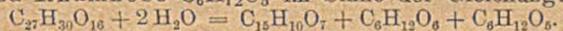
Von E. Gerber.

Die Parakresse, *Spilanthes oleracea*, ist eine zu den Kompositen gehörende krautartige Pflanze Brasiliens. Eine alkoholische Tinktur davon wurde im Anfange des 19. Jahrhunderts mehrfach gegen Skorbut, Zahnschmerzen usw. gebraucht, Herb. *Spilanthis* wurde dann auch in viele europäische Pharmakopöen aufgenommen und wurde auch noch in der ersten Auflage des D. A.-B. geführt. Verf. erhielt aus dem Kraut ein ätherisches Öl, welches fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{15}H_{30}$  besteht, der als *Spilanthin* bezeichnet wird. Aus dem vom ätherischen Öle befreiten ätherischen Auszuge des Krautes wurde ferner ein als *Spilanthol* bezeichneter Körper erhalten, neben welchem in dem Ätherextrakte nur Chlorophyll, Fett und krystallisierbares Phytosterin enthalten war. Das *Spilanthol*,  $C_{37}H_{64}N_2O_3$ , ist ein rötlichbraun gefärbter Körper von dicker Sirupkonsistenz und schwachem, eigenartigem Geruch, auf der Zunge und den Lippen erregt es ein starkes Brennen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform usw., methoxyfrei und optisch inaktiv. — Im geschlossenen Rohre mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, wird das *Spilanthol* gespalten, jedoch waren die Spaltungsprodukte noch nicht mit Sicherheit zu erkennen. — Bezüglich der im ätherischen Auszuge enthaltenen Fette wurde festgestellt, daß das Fett von *Spil. oleracea* größtenteils aus Estern der Cerotinsäure besteht, welche Säure sich leicht in reinem Zustande erhalten ließ. (Arch. Pharm. 1903. 241, 270.)  $\delta$

Die chemischen Bestandteile von *Globularia alypum*.

Von R. Tiemann.

Die Blätter der *Globularia alypum*, einer in Südeuropa einheimischen Globulariacee, waren früher in den Ländern Südeuropas als *Folia alypi officinell.* Aus dem ätherischen Extrakte erhielt Verf. *Globulariasäure*  $C_{24}H_{32}O_7$ , welche aus heißem Alkohol in bei 278—280<sup>o</sup> schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, weniger leicht in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Die Prüfung auf Methoxygruppen ergab ein negatives Resultat. Ferner wurde erhalten ein Bitterstoff *Pikroglobularin*,  $C_{24}H_{30}O_7$ , welcher ebenfalls keine Methoxygruppen enthält, ein gelblichweißes Pulver darstellt und in seinen Lösungen äußerst bitter schmeckt. Aus dem alkoholischen Extrakte der *Fol. alypi* wurde ein krystallisierbares Farbstoffglykosid erhalten, das *Globulariacitrin*  $C_{27}H_{30}O_{16}$ . Aus verdünntem Alkohol in einer Kohlensäureatmosphäre umkrystallisiert, bildet es schön gelbe, zu Drusen vereinigte seidenglanzende Nadeln. Durch Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure wird es gespalten in *Quercetin*  $C_{15}H_{10}O_7$ , Glykose  $C_6H_{12}O_6$  und *Rhamnose*  $C_6H_{12}O_5$  im Sinne der Gleichung:



Außer diesem Farbstoffglykoside enthielt das alkoholische Extrakt auch ziemlich reichliche Mengen von Cholin. (Arch. Pharm. 1903. 241, 289.)  $\delta$

Die Alkaloide von *Dicentra formosa*.

Von G. Heyl.

Die Gattung *Dicentra* gehört zu der Familie der Fumariaceen und enthält etwa 15 Arten, die in Asien und Nordamerika vorkommen. In *Dicentra formosa*, welche in Deutschland als *Ziergewächs* angebaut wird, wurde seinerzeit von Battandier *Protopin* nachgewiesen. Verf. hat die Rhizome der Pflanze untersucht und konnte feststellen, daß *Dicentra formosa* tatsächlich *Protopin* als Hauptalkaloid enthält, daneben jedoch auch noch andere Alkaloide. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden, sobald genügendes Material zur Verfügung steht. (Arch. Pharm. 1903. 241, 313.)  $\delta$

Zur Wertbestimmung der *Ipecacuanhawurzel*. Von G. Frerichs. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 475.)

Über die Untersuchung neuer Arzneimittel. Von E. Laves. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 498.)

Beiträge zur Kenntnis des Rauchopiums und der beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe. Von C. Hartwich und N. Simon. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 505, 512.)

Über Lebertran, seine Gewinnung, Marktlage und Prüfung. Von G. Weigel. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 383, 407.)

Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen. Von A. Arnold und C. Mentzel. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 507.)

Reindarstellung und Entfärbung des Viscins. Von C. Stich. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 525.)

Künstlicher Lebertran. Von K. Dieterich. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 541.)

Lysol und Lykresol. Von O. Schmatolla. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 560.)

Über Oleum Santali in Gelatinekapselform. Von R. Peter. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 573.)

Malabar-Kino. Von Fr. Kühn. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 593.)

Zur Geschichte des Glycerins als Heilmittel. Von J. Hockauf. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 729.)

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (8. Mitteil.) Von O. Hesse. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 1.)

Die Alkaloide von *Adlumia cirrhosa*. (2. Mitteil.) Von J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>11)</sup>. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 596.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

## Über einige Bestandteile der Hefe.

Von O. Hinsberg und E. Roos.

Zu den Untersuchungen wurde untergärrige Bierhefe verwendet, und zwar wurden 7,5 kg, entsprechend etwa 1 kg Trockensubstanz, in Arbeit genommen. Aus der Hefe wurden folgende Verbindungen dargestellt: 1. Hefecholesterin  $C_{26}H_{44}O$ , farblose Blättchen vom Schmp. 159<sup>o</sup>; nicht identisch mit *Caulosterin*; vielleicht noch nicht einheitlich. 2. Ätherisches Öl der Hefe, farbloses Öl mit Hyazinthengeruch; mit Wasserdämpfen flüchtig. 3. Säure  $C_{15}H_{30}O_2$ , farblose, glanzlose Blättchen vom Schmp. 56<sup>o</sup>. 4. Säure  $C_{12}H_{22}O_2$  (?), farb- und geruchlos. Der Geruch der ranzig gewordenen Säure ist charakteristisch. 5. Säure  $C_{18}H_{34}O_2$  (?), farbloses Öl, Sdp. 210—220<sup>o</sup> (12 mm). Die Identität mit der Ölsäure ist noch nicht festgestellt. Der Fettgehalt der Hefe ist übrigens seit langem bekannt, aber über die Zusammensetzung des Fettes lagen bisher keine Versuche vor. Das ätherische Öl der Hefe ist von den bisherigen Beobachtern, die wohl stets mit kleinen Mengen Hefe gearbeitet haben, übersehen worden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 1.)  $\omega$

## Über enzymatische Zersetzung der Nucleinsäure.

Von T. Araki.

Die ersten Versuche, welche Verf. ausführte, sollten die Frage entscheiden, ob in den Geweben ein Enzym vorhanden ist, welches im Stande ist, die Nucleinstoffe in ähnlicher Weise in Lösung überzuführen, wie das Pepsin die Eiweißkörper ohne völlige Spaltung in Lösung bringt. Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Kernsubstanz aus den roten Blutkörperchen des Vogelblutes durch das Trypsin ziemlich schnell gelöst wird, daß aber auch in dem Thymusextrakt ein Enzym vorhanden ist, welches den Zellkern langsam aufzulösen vermag. Weitere Versuche ergaben, daß das Trypsin spaltend auf die *a*-Nucleinsäure einwirkt, und daß bei dieser Spaltung die Säure *b* bzw. Nucleothyminsäure als Zwischenprodukte auftreten, welche nur bei langdauernder Trypsin-Digestion in größerem Maßstabe weiter zerlegt werden. Der Thymusauszug enthält ein Enzym, welches die Fähigkeit besitzt, die *a*-Nucleinsäure in die *b*-Säure umzuwandeln und bei lange fortgesetzter Digestion die letztere weiter zu zerlegen. Versuche mit Erepsin ergaben, daß dieses eine nucleinspaltende Wirkung hat; es ist ferner erwiesen, daß bei der Autodigestion der Schleimhaut eine Umwandlung der darin enthaltenen *a*-Nucleinsäure eintritt, indem aus ihr die leichter lösliche *b*-Säure gebildet wird. Bei langdauernder Digestion erleidet auch der Gehalt der Darmschleimhaut an Gesamtnucleinsäure eine erhebliche Abnahme. Die geschilderten Versuche zeigen unzweideutig, daß das Trypsin und ebenso gewisse Organextrakte die Lösung der Kernsubstanz und Thymusnucleinsäure bewirken, und daß dabei die letztere eine Spaltung erfährt. Es ist von besonderem Interesse, daß in der Nucleingruppe dieselbe Erscheinung zu Tage tritt, wie in der Eiweiß- und Kohlenhydratgruppe. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 84.)  $\omega$

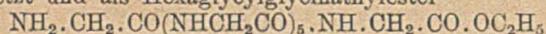
## Über die Wirkungsweise des Trypsins.

Von Moritz Schwarzschild.

Verf. hat in Fortführung negativ verlaufener Versuche von Gulewitsch Trypsin auf Substanzen von wohlbekannter chemischer Konstitution einwirken lassen, um den Mechanismus der Wirkung zu erforschen. Zur Untersuchung gelangten 2 Gruppen von Substanzen: I. Säureamide, II. Biuretreaktion gebende Substanzen. Etwa 0,1—0,3 g der Substanzen wurden, mit 5—10 ccm Trypsinlösung (teils aus Mercks Trypsin, teils aus selbst nach der Uranylacetatmethode bereitetem, völlig biuretfreiem) versetzt und mit Toluol überschichtet, im Brutofen digeriert. Die Amide blieben durchweg ungespalten. Eine Spaltung ergab sich

<sup>11)</sup> Chem. Ztg. Repert. 1903. 27, 114.

hingegen bei der starke Biurettreaktion gebenden Curtiusschen Base, die durch Polymerisation des Glykokolläthylesters entsteht, nach den Untersuchungen des Verf. aus 7 Molekeln des Ausgangskörpers sich zusammensetzt und als Hexaglycylglycinäthylester



aufzufassen wäre. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 155.) *sp*

### Stickstoffnahrung einer Alge, des *Cystococcus humicola*.

Von P. G. Charpentier.

Die Versuche von Kossowitsch, welche beweisen sollten, daß der *Cystococcus* bei Abwesenheit anderer Keime atmosphärischen Sauerstoff nicht zu assimilieren vermag, sind nicht einwandfrei, insofern als die Alge hierbei sich auch bezüglich der Kohlenstoffnahrung unter ungünstigen Bedingungen befand. Verf. hat daher die Versuche unter günstigen Bedingungen wiederholt, ist aber zum gleichen negativen Resultate gelangt. Salpeterstickstoff wird sehr leicht sowohl am Lichte, wie im Dunkeln assimiliert, wobei anscheinend ein Teil zu Ammoniak reduziert wird. Andererseits wird auch Ammoniakstickstoff, wahrscheinlich unter teilweiser Oxydation, verwertet und auch hierbei ist das Licht nicht unumgänglich notwendig. Schließlich vermag die Alge auch den Stickstoff organischer Verbindungen, wie Asparagin und Pepton, auszunutzen. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1903. 17, 321.) *sp*

### Untersuchungen

#### über das Vorkommen von Arsen im tierischen Körper.

Von M. Gabriel Bertrand.

Eine alte Streitfrage, ob im tierischen Organismus normalerweise Arsen vorhanden sei oder nicht, will Verf. auf Grund umfangreicher Versuche im positiven Sinne entschieden haben. Die bisherigen, sich widersprechenden Ergebnisse einer Reihe von namhaften Chemikern führt Verf. zurück: 1. Auf die relativ ungenügende Empfindlichkeit ihrer Marshschen Apparate, 2. auf unreine, arsenhaltige Salpetersäure. A. Gautier war bereits im stande, mit einem von ihm verfeinerten Marshschen Apparate  $\frac{1}{200}$  mg Arsen nachzuweisen, selbst wenn es mit organischen Geweben gemischt war. Verf. will die Empfindlichkeit auf das 10-fache ( $\frac{1}{2000}$  mg) gesteigert haben.  $\frac{1}{1000}$  mg gibt ihm z. B. einen Arsenbeschlag von 2—3 mm Länge. Sodann: Arsenfreie Salpetersäure, mit der man die organische Substanz zerstört, existiert nicht. Die reinste, beliebig oft destillierte Säure enthält immer noch Spuren von Arsen, die bei erneuter Destillation eben immer wieder mitübergehen. Verf. destilliert nun seine Salpetersäure unter Zusatz von 10 Gewichtsprozent reiner Schwefelsäure, die das Arsen bei mehrmaliger Destillation schließlich fast quantitativ zurückhält. Mit dieser, wenn auch noch nicht absolut, so doch praktisch arsenfreien Salpetersäure verbrennt man unter Zugabe von Schwefelsäure die organischen Gewebe. Nach diesen Vorarbeiten hat Verf. eine große Zahl der verschiedensten Lebewesen auf „normales Arsen“ untersucht und hat bei allen und — mehr oder weniger — sogar in allen untersuchten Organen Arsen gefunden, und zwar in Mengen, die weit größer sind als der Arsengehalt der angewandten Säure. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Lebewesen unseres Kulturgebietes vielleicht mit der Zeit — z. B. etwa aus der Steinkohle — Arsen aufgenommen hätten, hat Verf. seine Versuche auch an Tieren der kulturfernen Gebiete angestellt. Verf. schließt aus seinen Ergebnissen, daß das Arsen, eben weil es jedem tierischen Gewebe eigen ist, eine vielleicht nicht unbedeutende Rolle im Organismus spielt. Für die gerichtliche Chemie ergibt sich aus vorstehendem: Bei Arsenvergiftungen kann es in Zukunft nur noch eine quantitative Analyse geben. (Ann. Chim. Phys. 1903. 7. Sér. 28, 242.) *n*

### Über die Darstellung der Guanylsäure.

Von Ivar Bang und C. A. Raaschou.

Die Darstellung erfolgt jetzt nach einer abgeänderten Methode: 1000—1200 g Ochsen-Pankreas werden zerkleinert, mit 2 l 1-proz. Natronlauge angerührt und nach 24 Std. erwärmt, bis die Lösung dünnflüssig wird; dann wird Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zugefügt, der entstandene Niederschlag abkolliert und noch 1—2 mal mit Wasser ausgekocht. Die gesamten kollierten Flüssigkeiten werden filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und auf etwa 300 ccm eingedampft, worauf die Lösung noch heiß mit 3 Vol. Alkohol versetzt wird. Der Niederschlag wird, am besten erst nach einigen Stunden, abfiltriert, in 150 ccm Wasser heiß gelöst und wieder mit 3 Vol. Alkohol, aber erst nach Abkühlen, gefällt. Diese Behandlung wird nochmals wiederholt und schließlich die Guanylsäure nach Behandlung mit Alkohol-Äther als weißes, feines Pulver erhalten. So dargestellt ist die Substanz in Wasser sehr leicht löslich und auch durch Essigsäure nicht fällbar, also schon physikalisch von der früher beschriebenen Guanylsäure verschieden. Chemisch ist der Unterschied nach dem Ausfall der Elementaranalyse und der Spaltung so zu erklären, daß die neue Säure eine Glycerinpentosegruppe —  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5$  mehr enthält; sie läßt sich in der Tat durch Kochen mit Alkali in die früher beschriebene überführen. Jene wird nunmehr als  $\alpha$ -, die ältere als  $\beta$ -Guanylsäure bezeichnet. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 175.) *sp*

### Zur Frage des gleichzeitigen

#### Auftretens von Fruchtzucker und Traubenzucker im Harn.

Von Alexander Lion.

Verf. berichtet über den sehr interessanten Fall, wo bei starker Gärungs- und Reduktionsfähigkeit und, obwohl Phenylsazon vom Schmp. 204° in reichlicher Menge erhalten werden konnte, der Urin optisch inaktiv war. Es war also offenbar das Rechtsdrehungsvermögen der *D*-Glykose durch linksdrehende Substanzen paralytisch. Das in geringer Menge vorhandene Eiweiß war nicht dafür verantwortlich zu machen, denn auch nach dessen Entfernung blieb der Harn inaktiv. Pentosen,  $\beta$ -Oxybuttersäure, Glykuronsäuren waren nicht oder wenigstens nicht in irgend beträchtlicher Menge vorhanden. Es blieb also nur die Annahme, daß der linksdrehende Körper Lävulose sei. In diesem Falle würde also der Organismus, entgegen der üblichen Ansicht, gleichzeitig gegen Lävulose und Dextrose Intoleranz zeigen. Es mußte dann der Harn rechts- bzw. linksdrehend werden, wenn dem Patienten mehr Dextrose bzw. mehr Lävulose gereicht wurde. Dies erfolgte in der Tat. Ein Fall wie der vorliegende, daß beide Zuckerarten in solcher Menge ausgeschieden werden, daß sie ihre optische Wirksamkeit gegenseitig aufheben, dürfte äußerst selten sein. Jedenfalls zeigt er die Notwendigkeit, niemals die Polarisation allein als maßgebend für die Bestimmung des Zuckergehaltes anzusehen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1903. 50, 1105.) *sp*

### Über das Haarpigment.

Von Eduard Spiegler.

1. Pigmentsäure aus schwarzem Roßhaar. Das Material wurde zunächst mit  $\frac{1}{2}$ -proz. Sodalösung gewaschen, dann mit 5 T. 5-proz. Kalilauge bis zur völligen Lösung gekocht, wobei reichlich Schwefelwasserstoff und Ammoniak entweichen, und nach Erkalten mit sehr großem Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene teigige Masse wird abkolliert, gut ausgewaschen und mit 5-proz. Salzsäure am Rückflußkühler 8 Std. gekocht. Dabei scheidet sich ein sehr feines braunes Pulver aus, das heiß abfiltriert und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Dann wird es mit konzentriertem wässrigem Ammoniak in einer Reibschale verrieben, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, der Pigmentkörper ausgewaschen, nochmals auf demselben Wege, dann durch mehrmaliges Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt. In diesem Zustande enthält er noch elementaren Schwefel (von der Darstellung her); er wird deshalb noch nacheinander mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen. So resultiert ein schwarzbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Solventien, leicht löslich in Ammoniak, fixen Alkalien, sowie in konzentrierter Schwefelsäure, das beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyrrolreaktion liefert. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen annähernd auf die Formel  $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{SO}_{12}$ . 2. Pigmentsäure des Schimmelhaares wurde zunächst analog der vorigen bereitet. Bei der Behandlung mit Ammoniak wurde die Substanz völlig schwarz. Dieser Vorgang wurde deshalb ausgeschaltet und der Körper nur durch Schwefelsäure gereinigt. Schließlich wurde ein helles, graubraunes Pulver erhalten, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel  $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{N}_{10}\text{SO}_{20}$  zu entsprechen scheint. 3. Pigmentsäure aus schwarzer Schafwolle wurde in derselben Weise wie aus schwarzem Roßhaar gewonnen, ist tiefschwarz, Analysenwerte führen etwa zur Formel  $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{SO}_{20}$ . 4. Pigmentsäure aus weißer Schafwolle verhält sich wie die aus Schimmelhaar, die Zusammensetzung ist ungefähr  $\text{C}_{61}\text{H}_{98}\text{N}_{10}\text{SO}_{20}$ . Um zu prüfen, ob als Ursprung der Pigmente der Blutfarbstoff betrachtet werden kann, wurde die Darstellung von Hämopyrrol durch Jodphosphonium, von Hämatinsäure mittels Chromsäure vergeblich versucht. Dagegen ergab die Chromsäure-Oxydation aus allen aufgeführten Pigmenten übereinstimmend eine kristallisierte Substanz  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  vom Schmp. 68°, Sdp. (unkorr.) 256—268°, wahrscheinlich identisch mit der von Butlerow beschriebenen Methylidibutyllessigsäure  $\text{CH}_3\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$ . (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 40.) *sp*

### Untersuchungen über die Menschengalle.

Von H. P. T. Örum.

Verf. hat seine Versuche nur mit Menschengalle angestellt, und zwar mit Lebergalle, da diese die reinste ist. Die Galle wurde in der Weise aufgesammelt, daß eine Drainröhre in die Leber gelegt und die Galle Morgens und Abends aufgesammelt wurde. Die quantitative Menge der im Körper gebildeten Galle konnte nicht bestimmt werden, da eine große Menge davon mit den Darmsäften mitgerissen wurde. Ein Teil des Schleimes wurde durch Zentrifugieren entfernt, das übrige mittels 7,5 Vol. Alkohol ausgefällt. Das Filtrat wurde danach eingedampft und der Trockenrückstand 12 Std. lang in einem Kolben mit Alkohol behandelt. Der noch nicht gelöste Rest wurde dann mit Äther behandelt und schließlich in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde eingedampft und gewogen. Das alkoholische Filtrat wurde danach zur Trockne eingedampft, wieder in Alkohol gelöst und der Rest mit Wasser behandelt. Diese Manipulation wurde 5 mal wiederholt. Nun wurde 3 mal mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch die Salze entfernt werden. Die alkoholische Lösung

wurde mit Äther vermischt, und dadurch schieden sich die gallensauren Alkalien und Seifen aus. Der Äther löst Lecithin, Cholesterin und Fett auf. Verf. hat nun konstatiert, daß in der Galle eine organische Substanz, die Schwefel und Phosphor enthält, vorhanden ist, welche 13,5—16 Proz. der festen Bestandteile der Galle ausmacht, wenn man nicht den Schleim in Betracht zieht. Außerdem enthält die Lebergalle einen phosphorhaltigen Bestandteil, der immer die gallensauren Alkalien begleitet und deshalb bis jetzt bei den Analysen übersehen worden ist. Von den festen Bestandteilen macht diese Substanz 3,2—12,2 Proz. aus. Das Verhältnis zwischen den Stoffen, die vom Äther gefällt werden, und den Stoffen, die nicht vom Äther gefällt werden, scheint in der Lebergalle nicht dem in der Harnblase gefundenen Verhältnisse 1:1 zu entsprechen. Nach der gewöhnlich angewendeten Methode gelang es nicht, alle gallensauren Salze mit Äther aus Alkohol auszufällen. Ätherschwefelsäure kommt sehr häufig in der Lebergalle vor. Es ist nicht richtig, den Schleim „Mucin“ zu nennen, indem die größte Menge desselben aus Nuclealbumin besteht. Normale Lebergalle enthält 2—3 Proz. feste Bestandteile. Deren Reaktion ist schwach alkalisch oder ganz neutral. Um die Gallensäuren zu studieren, muß man ihre Zersetzungsprodukte kennen; diese bestehen aus Glykoll und Taurin einerseits und Cholalsäuren andererseits. Diese letzteren sind gewöhnlich ein Gemisch von Cholsäure und Choleinsäure. Die Cholsäure läßt sich, selbst in geringen Mengen, sehr leicht mittels Jod-Jodkaliums nachweisen, indem dieses Reagens eine starke blaue Färbung mit Cholsäure gibt. Diese zwei Säuren lassen sich nur schwierig trennen, besonders wenn sie aus Menschengalle herrühren; doch ist es dem Verf. gelungen, indem er erst die Natriumsalze der Säuren herstellte und dann mit Chlorbaryum fällte. Die Choleinsäure schmilzt bei 140° C. Diese zwei Säuren sind der Gallensäure der Ochsen-galle ganz ähnlich, doch enthält diese letztere nicht so große Mengen Cholsäure wie die Menschengalle. Fellinsäure nachzuweisen gelang nicht; dagegen glaubt Verf., daß die Galle eine dritte Säure enthält, die der Anthropolcholsäure Baeyers entspricht. Was die gepaarten Gallensäuren anbetrifft, so hat Verf., da bis jetzt in der Literatur keine Anweisung zur Trennung derselben gegeben ist, viele Versuche zu diesem Zwecke angestellt, und es ihm gelungen, zwei Säuren zu isolieren, die hinsichtlich der Krystallformen, Schmelzpunkte, Lösungsverhältnisse usw. der in der Ochsen-galle gefundenen Glykocholsäure und Glykocholeinsäure ganz ähnlich sind, doch meint Verf., es sei nicht ausgeschlossen, daß noch mehrere gepaarte Säuren gefunden werden können. — Was die Ätherschwefelsäuren anbelangt, so rührt höchstens  $\frac{1}{5}$  des gefundenen Schwefels von diesen her. Verf. hat 0,08—0,387 Proz. Schwefel gefunden. (Diss. Kopenhagen 1903.) *h*

### Chemische Untersuchungen der lymphatischen Organe.

Von Ivar Bang.

I. Die Nucleoproteide der Thymus und deren Zusammensetzung. Die Elementaranalyse ergab für das vom Verf. früher dargestellte Proteid C 49,50 Proz., H 6,35 Proz., N 16,51 Proz., P 1,12 Proz., Asche 2,36 Proz., wonach es, wie zu erwarten war, mit dem von Huiskamp beschriebenen nahe übereinstimmt. Die Untersuchung der Spaltungsprodukte ergab weiterhin die völlige Übereinstimmung beider. Die Bestimmung der Fällungsgrenzen zeigte, daß diese durch die vielfach geübte Fällung mit Essigsäure gegenüber denen des ursprünglichen Kochsalzwasser-Extraktes nicht unwesentlich verschoben werden, daß also die erwähnte Fällungsmethode eine Veränderung herbeiführt. Diese beruht auf Zerfall in zwei Komponenten, von denen eine sehr leicht, die andere ziemlich schwer in verdünntem Alkali löslich ist. Bei der Einwirkung von 0,3-proz. Salzsäure liefert das Nucleoproteid das schon von Malengreau beobachtete Spaltungsprodukt, das aber entgegen dessen Angabe kein Histon, vielmehr anscheinend ein Acidalbuminat ist. Das restierende Nuclein ergab nach mehrmaliger Reinigung im Mittel 2,59 Proz. P und 16,58 Proz. N. Dieselbe Spaltung erfolgt offenbar auch schon bei der Einwirkung der verdünnten Essigsäure und der darauf folgenden von Alkali. — Eingehend untersucht wurde das sogen. Nucleohiston, vom Verf. als nucleinsaures Histon bezeichnet, welches mit Hilfe verschiedener verbesserter Darstellungsmethoden übereinstimmend von der Zusammensetzung (des Kalksalzes) C 43,69 Proz., H 5,60 Proz., N 16,87 Proz., S 0,47 Proz., P 5,23 Proz., Ca 1,71 Proz. erhalten wurde, welcher die Formel  $n(C_{255}H_{390}N_{84}SP_{12}Ca_3O_{114})$  entspricht. Das nucleinsaure Histon wird sehr leicht zerlegt. Die Zerlegung bewirken nicht nur Säuren und Alkalien, sondern auch manche Neutralsalze, so z. B. alle Salze der fixen Alkalien mit einbasischen Säuren. Dieser Umstand erklärt die Abweichung von den Befunden Huiskamp und Malengreaus, da deren Darstellungsmethoden auf die leichte Spaltbarkeit keine Rücksicht nahmen. Die wässrige Lösung von Nucleinsäure-Histon-Alkali gibt mit Alkohol keine Trübung, Zusatz von wenigen Tropfen Kochsalzlösung bewirkt dann Fällung der unveränderten Substanz. Wurden aber der Alkalilösung 5 Proz. Kochsalz und dann erst Alkohol zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der wesentlich nur noch die Nucleinsäure enthält, während die Hauptmenge des Histons gelöst bleibt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 115.) *sp*

### Der Begriff „Eiweißkörper“.

Von Theodor Panzer.

Auf Grund der neueren Forschungen glaubt Verf. die Zeit für eine wissenschaftliche Definition und Klassifikation der Eiweißkörper für gekommen. Er bezeichnet sie als Stoffe, welche bei der hydrolytischen Spaltung Amidosauren oder Diamidosäuren liefern. Diejenigen, bei welchen keine anderen Spaltungsprodukte nachweisbar sind, werden als eigentliche Eiweißstoffe oder Proteine zusammengefaßt, die übrigen wären Proteide zu nennen. (Wien. klin. Wochenschr. 1903. 16, 689.) *sp*

### Tryptophan, eine Vorstufe des Indols bei der Eiweißfäulnis.

Von Alexander Ellinger und Max Gentzen.

Tryptophan ist nach Hopkins und Cole als Skatolaminoessigsäure oder Indolaminopropionsäure aufzufassen. Physiologisch scheint es keine Vorstufe des Indols zu sein, denn weder nach subkutaner, noch nach innerlicher Darreichung bewirkte es das Auftreten von Indikan im Harn. Dagegen scheint es bei bakterieller Zersetzung in der Tat die Rolle einer Vorstufe zu spielen. Denn es trat Indikan in beträchtlicher Menge auf, wenn Tryptophan in den Blinddarm injiziert war. Hinweise auf Skatolfarbstoff fehlten dabei, so daß hieraus auf die Konstitution des Tryptophans als Indol-, nicht Skatolderivat geschlossen werden darf. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 171.) *sp*

### Der Einfluß der

### Emser Quellen auf die Harnsäureausscheidung des Menschen.

Von Walther Laqueur.

Natürlicher Emser Krähnenbrunnen bewirkte eine Erniedrigung der in 24 Std. durch den Harn ausgeschiedenen Harnsäuremenge trotz teilweise starker Vermehrung der Harnmenge. Sehr auffällig ist, daß im Gegensatz hierzu künstliches Emser Wasser die Harnsäuremenge nicht unbedeutend vermehrte. Leider konnte keine Analyse dieses künstlichen Wassers vorgenommen werden. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 586.) *sp*

### Über die Wirkung von Diuretin und Agurin auf die Harnwege.

Von Anton Mosauer.

Nachdem Lütthge bei andauerndem Gebrauche von Natrium-salicylat Nierenreizungen durch die Untersuchung des Harns festgestellt hat, hat Verf. in analoger Weise den Einfluß längerer Darreichung der oben genannten Diuretika geprüft und festgestellt, daß auch sie die gleiche Wirkung entfalten können. Dies ist aber viel seltener als bei Salicylsäure der Fall, und es ist eine dauernde Nierenschädigung bei rechtzeitigem Aussetzen der Medikation kaum zu befürchten. (Wiener med. Wochenschr. 1903. 53, 1296.) *sp*

### Studie über das Theocin.

Von Thomas.

Versuche an Kaninchen bestätigten die außerordentlich starke diuretische Wirkung, zeigten aber zugleich ungünstige Wirkungen auf das Herz und das Zentralnervensystem. (Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 890.) *sp*

### Über die Anwendung der

### Vanadinsäure im allgemeinen und besonders in der Gynäkologie.

Von Le Blond und Ch. David.

Reine Vanadinsäure hat sich bei Behandlung verschiedenartiger Wunden sehr gut bewährt. Sie wirkt antiseptisch und fördert besonders die Narbenbildung. Die Anwendung erfolgt am besten in Lösung von 0,05 g in 1 l. Gynäkologisch wird sie als Topikum mit Vorteil verwendet, und zwar in Mischung von 1 Vol. der 0,5-prom. Lösung (als „Oxydasine“ im Handel) mit 2 Vol. Glycerin. Ferner wurde eine Lösung von 0,015 g in 1 l innerlich bei Lungentuberkulose als wertvolles Hilfsmittel erprobt. (Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 851.) *sp*

### Über Dymal.

Von J. Stock.

Das Dymal genannte salicylsäure Didym hat sich als nicht reizendes, antiseptisches Mittel gezeigt, das gewöhnliche Wunden und dergl. gut austrocknet, dabei selbst in großer Menge keinerlei Vergiftungserscheinungen hervorruft. Als unwirksam erwies es sich bei nässendem Ekzem. Ein besonderer Vorzug ist der niedrige Preis. (Therapie Gegenw. 1903. 5, 334.) *sp*

### Über die Wirkung

### des zitronensauren Kupfers bei einigen Augenkrankheiten.

Von A. G. Krotow.

Das Cuprum citricum ist von Arlt für die Behandlung des Trachoms vorgeschlagen worden. Verf. hat das Mittel in 109 Fällen verschiedener Erkrankungen des Auges angewendet und gefunden, daß es bei 62,6 Proz. der Fälle gute Resultate hatte, 35,2 Proz. ohne Resultat blieben und bei 2,2 Proz. eine Verschlechterung eintrat. Das Cuprum citricum ist in Wasser im Verhältnis 1:9143 löslich. Diese gesättigte Lösung hat starke bakterienabtötende Eigenschaften: gelbe Eiterbakterien in 3—6 $\frac{1}{2}$  Std., blaue Eiterbakterien in 7 Std., Bacterium miraculosum in 1 $\frac{1}{2}$ —3 Std. (Russki Wratsch 1903. 2, 639.) *a*

**Ist „Purgen“ ein schädliches Abführmittel?**

Von Zoltan v. Vamossy.

Verf. verwahrt sich mit Recht dagegen, daß Purgen von Oskar Schwarz als schädlich bezeichnet wird, lediglich weil sein wirksamer Bestandteil, das Phenolphthalein, mit Phenol verwandt sei. Das Phenol ist darin so verändert, daß der Schluß auf die physiologische Wirkung daraus nicht ohne weiteres abgeleitet werden darf, und Verf. hat durch eingehende Versuche die Unschädlichkeit der in Betracht kommenden Mengen erwiesen. (*Münchener medicin. Wochenschr.* 1903. 50, 1124.) *sp*

**Das Veronal, ein neues Hypnotikum.**

Von Leopold Wiener.

In Übereinstimmung mit verschiedenen in letzter Zeit erschienenen Mitteilungen fand Verf. das Veronal als zuverlässiges, leicht und ohne Störungen auch bei längerer Anwendung verträgliches Schlafmittel, das allerdings bei Vorhandensein lokalisierter Schmerzen versagt. (*Wiener medicin. Pr.* 1903. 44, 1143.) *sp*

**Das Adrenalin.**

Von Chevalier.

Das Adrenalin bewirkt, ganz wie die als Ausgangsmaterial dienenden Nebennieren, eine Verengung der peripheren Blutgefäße, die aber nur kurze Zeit anhält und zuweilen in starke Erweiterung übergeht. Die Lösungen sind wenig haltbar; man muß daher die kristallisierte Substanz oder Lösungen verwenden, die frisch bereitet in kleinen wohl verschlossenen Gefäßen verwahrt wurden. (*Les nouv. remèdes* 1903. 19, 265.) *sp*

**Über Empyroform, ein trockenes, fast geruchloses Teerpräparat.**

Von Bruno Sklarek.

Empyroform, ein von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) durch Kondensation von Teer mit Formaldehyd hergestelltes Präparat, ist ein trockenes, nicht hygroskopisches, bräunliches Pulver von schwachem, nicht mehr an Teer erinnerndem Geruch, das beim Erhitzen leicht Formaldehyd abspaltet, unlöslich in Wasser, löslich in kautistischen Alkalien, Aceton und Chloroform. Es wirkt juckstillend und austrocknend, ruft weder lokale Reizungen, noch Intoxikationen hervor. Es wurde namentlich bei Ekzemen, sowohl trocken, als in Pastenform, Schüttelmixturen oder in Chloroformlösung, mit gutem Erfolge verwendet. Hervorgehoben wird die Beobachtung, daß Patienten, welche ursprünglich Teer nicht vertrugen, durch die Empyroform-Behandlung an jenen gewöhnt werden können. (*Therapie d. Gegenw.* 1903. 5, 305.) *sp*

**Vorläufige Mitteilung****über die physiologische und therapeutische Wirkung der Cecropia.**

Von A. Gilbert und P. Carnot.

Von *Cecropia obtusa*, einer Pflanze aus der Familie der Ulmaceen, lag ein alkoholisches Extrakt vor, das aus 2 T. frischer Blätter auf 1 T. Alkohol bereitet war. Dieses erwies sich beim Meerschweinchen, Kaninchen, Hund in Mengen von 3 ccm subkutan oder intraperitoneal und 4 ccm innerlich für 1 kg unschädlich, darüber hinaus gefährlich und selbst tödlich, scheint aber kumulativ zu wirken. Das Vergiftungsbild ist durch die Mitwirkung des Alkohols beeinträchtigt, besteht wesentlich in Bewegungslosigkeit bei verlangsamter Atmung und stark herabgesetzter Temperatur. Die Energie der Ventrikelszusammenziehung wird durch nicht toxische Dosen erhöht. Das Extrakt zeigt ferner bemerkenswerte diuretische Wirkung. (*Les nouv. remèdes* 1903. 19, 274.) *sp*

Über Hemmungen der Präzipitinreaktion. Von Leonor Michaelis. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1903. 4, 59.)

Untersuchungen über die Abhängigkeit der autolytischen Prozesse von physiologischen und pathologischen Verhältnissen. Von Eugen Schlesinger. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1903. 4, 87.)

Zur Kenntnis der Ochronose. Von Leo Langstein. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1903. 4, 145.)

Der Brechungskoeffizient der Eiweißkörper im Blutserum. Von Emil Reiß. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1903. 4, 150.)

Das Antistreptokokkenserum und seine Anwendung beim Menschen. Von Menzer. (*Münchener mediz. Wochenschr.* 1903. 50, 1057, 1125.)

Über Beeinflussung der Agglutinine durch spezifische Absorptionen, nebst Bemerkungen über den Wert der Serodiagnostik bei Typhus und Dysenterie. Von A. Posselt und R. R. v. Sagasser. (*Wiener klin. Wochenschr.* 1903. 16, 691.)

Über Yohimbin (Spiegel) als Anästhetikum. Von Alexander Strubell. (*Wiener klin. Wochenschr.* 1903. 16, 700.)

Beitrag zum Studium der aktiven Substanzen normaler Sera. Über die Vielheit der Alexine. Von L. Remy. (*Ann. de l'Institut Pasteur* 1903. 17, 343.)

Die Tollwutimpfungen im Institut Pasteur 1902. Von Eugène Viala. (*Ann. de l'Institut Pasteur* 1903. 17, 365.)

Untersuchungen über die Physiologie einer grünen Alge. Von P. G. Charpentier. (*Ann. de l'Institut Pasteur* 1903. 17, 369.)

Tryptophanreaktion und Magenkarzinom. Von Karl Glaesner. (*Berl. klin. Wochenschr.* 1903. 40, 599.)

Zur Kenntnis der Albumosen im Sputum Tuberkulöser. Von Oskar Simon. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 449.)

Über das Vorkommen von Glykoalbumosen in der Leber. Von Oskar Simon. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 457.)

Untersuchungen über natürliche und künstliche Milzbrandimmunität V und VI. Von Oskar Bail und Alfred Pettersson. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. [I] 34, 167.)

Über das Wachstum und die Lebenstätigkeit von Bakterien, sowie den Ablauf fermentativer Prozesse bei niedriger Temperatur unter spezieller Berücksichtigung des Fleisches als Nahrungsmittel. Von Max Müller. (*Arch. Hyg.* 1903. 47, 127.)

Wirkung des Methylenblauen auf die ulceröse Enteritis der Tuberkulösen. Von Louis Rénon. (*Bull. gén. de Thérap.* 1903. 145, 854.)

Anaerobie und Symbiose. Von Walter von Oettingen. (*Ztschr. Hygiene* 1903. 43, 463.)

Über antilytische Sera und die Entstehung der Lysine. Von Julius Donath und Karl Landsteiner. (*Ztschr. Hygiene* 1903. 43, 552.)

Über das Verhalten stereoisomerer Substanzen im Tierkörper. II. Mitteilung: Über das Schicksal der drei Mannosen im Kaninchenleibe. Von C. Neuberg und P. Mayer. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 530.)

Über die Nucleinsäure aus der Schleimhaut des Dünndarmes. Vorläufige Mitteilung. Von T. Araki. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 38, 98.)

Die Beziehung von Kohlendioxyd zur Proteolyse bei der Reifung des Cheddarkäses. Von L. L. Van Slyke und E. B. Hart. (*Amer. Chem. Journ.* 1903. 30, 1.)

**9. Hygiene. Bakteriologie.****Die Sterilisation von kohlensaurer Getränken.**

Die Haltbarkeit kohlensaurer Limonaden usw. ist eine begrenzte, da sich selbst bei sorgfältigster und reinlichster Arbeit mit der Zeit ein Wachstum von Bakterien einstellt. K. Heiden in Moskau wendet zur Sterilisation bereits abgefüllter Getränke folgende Methode an. Die Flaschen werden in ein verschließbares Gefäß gebracht, in welches so lange Wasser gepumpt wird, bis der Druck im Gefäß ebenso hoch ist wie der Druck, unter denen die Flaschen gefüllt wurden. Das Wasser kann auch durch Druckluft oder durch Kohlensäure unter den gewünschten Druck gebracht werden. Hierauf wird der Apparat mit Dampf bis zu einer gewünschten Temperatur erwärmt und dann schnell abgekühlt. Da die Flaschen allseitig von demselben Druck umgeben sind, springen sie nicht und werfen die Pfropfen nicht heraus. Diese Arbeitsweise ist in Moskau bereits mit dem besten Erfolge in der Mineralwasserfabrik von Dr. A. Redlich eingeführt. Das Verfahren ist in Rußland zum Patent angemeldet. (*Farmazett* 1903. 11, 628.) *a*

**Experimentelle****Beiträge zur Formaldehyd-Wasserdampfdesinfektion.**

Von Hans Herzog.

Die von von Esmarch empfohlene Kombination der beiden wichtigen Desinfektionsmittel wurde vom Verf. an widerstandsfähigem Bakterienmaterial und unter verschiedenen Umständen nachgeprüft. Es zeigte sich, daß durch die Beimengung von Formaldehyddämpfen die Wirksamkeit des Wasserdampfes eine außerordentliche Steigerung erfährt. Eine so erhebliche Steigerung auch der Tiefenwirkung wie v. Esmarch konnte Verf. nicht beobachten, bei seinen Versuchen wurde vielmehr der Formaldehyd bei voluminösen Objekten anscheinend von den feuchten äußeren Schichten absorbiert. Schon bei 70–80° übt Formaldehydwasserdampf auf freie Sporenfäden eine erheblich stärkere Wirkung aus als reiner Wasserdampf bei 98,5°. Verwendung solchen Dampfes unter Zuhilfenahme des Vakuums ergab nicht durchweg befriedigende Resultate, die besten dann, wenn die zu desinfizierenden Objekte sich im Verdampfungsapparate selbst befanden. Bei richtiger Versuchsanordnung vernichtet jedenfalls Formaldehydwasserdampf auch die widerstandsfähigsten Sporen bei einer Temperatur, die Leder, Pelz, Seidenstoffe usw. nicht schädigt. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. 34, 170.) *sp*

**Weitere Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung der Naphthensäuren und ihrer Salze.**

Von G. Spalwing.

Naphthensäuren finden sich in allen Fraktionen der Rohnaphtha, besonders aber im Kerosin und Solaröl. Bei der chemischen Reinigung der letzteren gelangen sie in die alkalischen Waschwässer und stellen, da sie noch wenig benutzt werden, ein sehr billiges Material dar. Verf. hat in seiner umfangreichen Arbeit die Literatur der Naphthasäuren sorgfältig zusammengetragen und verbreitet sich über die Gewinnung der Säuren und ihre technische Anwendung. Zur Darstellung der Naphthensäuren werden die alkalischen Abfallmassen von der Reinigung Bakuer Naphtha heiß in Wasser gelöst, vom aufschwimmenden Öle befreit und mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die erhaltenen Rohsäuren werden mit Wasser und Äther behandelt und stellen eine dicke, dunkelrote durchscheinende Flüssigkeit vom spez. Gewichte 0,9731 vor. Beim Erhitzen entwickeln sich die Schleimhäute stark angreifende Dämpfe. 100 g sättigen 16,15 g Ätznatron. Die Reinigung der Rohsäure geschah durch Überführung in Methyläther, Verseifung desselben und Fraktionierung der Säure. Erhalten wurden:

Ausbeute Proz.	Zusammensetzung.	Spez. Gew.	Ätznatronmenge zur Sättigung v. 100 g Säure.
bis 200° C.	Diese Fraktion besteht aus keinen Naphthensäuren		
200–270° C.			
270–310° C.	$C_7H_{12}O_2 - C_{11}H_{20}O_2$	0,9545	20,53
Rückstand der Fraktion 200–270° C. (Acida naphthenica cruda II)	$C_{12}H_{22}O_2 - C_{15}H_{28}O_2$	0,9653	16,95
Rückstand der Fraktion 270–310° C. (Acida naphthenica cruda III)	$C_{12}H_{22}O_2 - C_{15}H_{28}O_2$ und höhere Homologe	0,9807	14,92
	höhere Homologe, bisher nicht untersucht	0,9811	6,85

Zur Darstellung der Salze wurden die Säuren der verschiedenen Fraktionen nach Askan mit 10-proz. Sodalösung im Überschuß gelöst, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Eine Naphthaseife wurde analog der Teerseife hergestellt. Der wässrigen Lösung von Kernseife wurden bestimmte Mengen Naphthensäuren, in Alkali gelöst, zugesetzt. Der Überschuß der letzteren wurde durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure entfernt und die Seife selbst mit Kochsalz ausgesalzen. Der nun dargestellte Seifenleim wurde eingedampft und die Seife in Formen gefüllt. Sie enthielt 20 Proz. Wasser. Zum Nachweis von Naphthensäuren in Seife hat Charitschkow eine Reaktion angegeben, die darin besteht, daß sich die blauen Kupfersalze der Naphthensäuren in Benzin mit hellgrüner Farbe lösen. Die Kupfersalze der Fettsäuren lösen sich in Benzin mit schwacher blauer Farbe. Diesen Nachweis von Naphthensäuren in Seifen prüfte Verf. und fand, daß 1 Proz. nicht mehr erkannt wird, 3 Proz. dagegen deutlich. — Aus der Untersuchung über die bakterienabtötende Wirkung der Naphthensäuren geht folgendes hervor: Die Naphthensäuren wirken in Konzentrationen 1:100 ebenso stark auf pathogene Bakterien ein wie 3-proz. Carbonsäure. Staphylococcus pyogenes aur., flav. und alb. werden von einer 1-proz. Naphthensäure-Emulsion in weniger als 30 Min. abgetötet; während Cholera asiatica bereits von 1 Proz. abgetötet wird, wirken auf Typhus und Coli communis 10 Proz. nur schwach ein. Die antiseptischen Wirkungen der isolierten Fraktionen der Naphthensäuren unterscheiden sich voneinander nur wenig. Die Natriumsalze haben eine geringere Wirkung als die freien Säuren, nur bei Typhus und Coli communis ist das Gegenteil der Fall. Verf. empfiehlt auf Grund dieser Ergebnisse die Naphthensäuren als billige Desinfizienten, besonders für Cholera und Eitermikroben. Eine desodorisierende Wirkung besitzen die Säuren und ihre Salze nicht. Für Hunde und Meerschweinchen sind die Naphthensäuren ungiftig, für Katzen aber stellen sie ein spezifisches Gift dar und scheinen ein Nervengift zu sein, das unmittelbar auf das Gehirn wirkt. (Farmazett 1903. 11, 191.) a

### Die Mikroorganismen der Schwarzbrotgärung.

Von L. Budinoff.

Verf. ist bei der Untersuchung sauren russischen Schwarzbrotteiges zu Resultaten gelangt, die etwas von denen Halligers abweichen. Er fand nämlich die Zusammensetzung der Sauerteigflora im Teig derselben Bäckerei, aber innerhalb eines zweimonatlichen Intervalls verschieden zusammengesetzt. Nur ein wahrscheinlich zur Heubazillengruppe gehöriges Stäbchen fand sich in beiden Proben. Die gebotenen Lebensbedingungen scheinen nicht irgend welchen bestimmten Mikroben, sondern ganzen Gruppen derselben Existenz zu gewähren. Von diesen finden sich regelmäßig Milchsäurebakterien, Heferasen und peptonisierende Bakterien vertreten, Gasbildner außer den Hefen nicht. Der Gärungsprozeß besteht in Alkohol-, Milchsäure- und Essigsäuregärung, ferner in Peptonisierung von Eiweiß. Versuche, auf anaerobem Wege noch andere Arten aus dem Sauerteige zu züchten, wurden nicht angestellt. Versuche, mit einem Gemische der isolierten Mikroben sterilisiertes Mehl zu vergären, gelangen nicht, weil das im Autoklaven sterilisierte Mehl sich weitgehend verändert zeigte und durch Behandlung mit Äther keine Sterilisation erzielt werden konnte. Nicht sterilisiertes Mehl gab mit dem Bakteriengemisch normale Sauerteiggärung. (Zentralbl. Bakteriologie 1903. [II] 10, 458.) sp

### Über die Züchtung von Gonokokken auf Thalmannschen bzw. gewöhnlichen Fleischwasseragar- und Glycerinagar-Nährböden.

Von Gustav Baermann.

Auf dem Thalmannschen Nährboden läßt sich ohne ziemlich reichliche Mitübertragung von Eiter Aufzuchten von Gonokokken in der ersten Generation nicht erzielen. In höheren Generationen lassen sich dieselben wohl auf Fleischwasseragar wie auf Glycerinagar in längeren oder kürzeren Serien fortzuchten, aber weit weniger zuverlässig als auf serumhaltigen Nährböden; der Thalmannsche Fleischwasseragar erweist sich dabei als weniger geeignet als gewöhnlicher Fleischwasseragar; auch das von Thalmann zur Fortzuchtung nach der ersten Generation empfohlene Schweineserum ist in niederen Generationen unzuverlässig und erst in höheren dem gewöhnlich benutzten Kaninchen-serum gleichwertig. Besonders kräftige und virulente Gonokokkenstämme können manchmal schon von den ersten Generationen an auf Fleischwasseragar bzw. Glycerinagar gezüchtet werden. Im allgemeinen zeigen sich für die einzelnen aus gleichen Materialien hergestellten

Nährböden mehrfach ganz unerklärliche Differenzen; eine gewisse Rolle spielt jedenfalls die Zeit zwischen ihrer Herstellung und Benutzung. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 529.) sp

Beobachtungen über die Geißeln des Tetanusbazillus. Von Silvio de Grandi. (Zentralbl. Bakteriologie 1903. 34, 97.)

Weitere Beiträge zur Desinfektion von Tierhaaren mittels Wasserdampfes. Von Proskauer und Elsner. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 493.)

Beitrag zum Studium der Ätiologie der Tollwut. Von A. Negri. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 507.)

Über die Entnahme der Wasserproben für die Untersuchung, Schwierigkeiten und Fehlerquellen. Von G. Poujol. (Rev. d'Hygiène 1903. 25, 481.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Die regional metamorphosierten Eisenerzlager im nördl. Norwegen.

Von J. H. L. Vogt.

Verf. berichtet über Eisenerzvorkommen im nördlichen Norwegen, die, im kambrisch-silurischen Glimmerschiefermarmor eingelagert, zuweilen gewaltige Dimensionen annehmen. So ist stellenweise die Mächtigkeit der Eisenerzlager 100 m. Die Erze, deren Entstehungsweise nach dem Verf. als chemisches Sediment, und zwar durch Oxydation eisencarbonathaltiger Wässer, zu denken ist, bestehen vorwiegend aus Eisenglanz und Magnetit und enthalten durchschnittlich 40 Proz. Eisen, 2 Proz. Mangan und 0,2 Proz. Phosphor. Auf 2 Lagerstätten von der größten Ausdehnung, nämlich im Dunderlandstal und im Ofotfjord, ist auch bereits mit dem Abbau, der gewaltige Erträge zu bringen verspricht, und der sich als Tagebau bewerkstelligen läßt, begonnen worden. Nach Ansicht des Verf. werden diese Eisenerzlager für die europäische Großindustrie wesentliche Bedeutung erlangen. (Ztschr. prakt. Geol. 1903. 11, 24, 59.) m

### Zur neuesten Entdeckung von Zinn in Alaska.

Von Wm. M. Courtis.

Von den neueren Zinnfunden in Alaska gehen die merkwürdigsten Gerüchte, das Zinnerz soll sehr goldhaltig sein, ebenso die Eisenknollen, welche sich in letzterem finden. Verf. hat mehrere Proben Zinnstein von der Halbinsel York untersucht. Er fand, daß weder der Kassiterit, noch das Eisenerz technisch verwertbare Mengen Gold enthält (im Durchschnitt für 80 Pf Gold in 1 t, also etwa 0,3 g). Dagegen zeigte eine Probe Zinnstein einen Gehalt von 49 Proz. Zinn, 3,70 Proz. Eisen und 3,50 Proz. Kupfer. Neuere offizielle Angaben der Regierung bestätigen, daß an einigen Orten der Halbinsel York Zinn in großen Quantitäten auftritt. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 967.) n

### Das Steinkohlenbecken von Heraklea in Kleinasien.

Von B. Simmerbach.

Kleinasien, das durch die Erbauung der Bagdadbahn den deutschen Interessen sehr nahe gerückt ist, besitzt in der Gegend von Heraklea ein Steinkohlenbecken, dessen Ausdehnung unser größtes deutsches Becken im Ruhrgebiet um mindestens das Doppelte übertrifft. Die Kohle ist eine der unteren Steinkohlenformation angehörige Magerkohle, die sich als Schiffskohle und zu metallurgischen Zwecken bereits gut bewährt hat. Da ihr Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Durchschnitt 35 Proz. beträgt, so würde sie sich ganz besonders zur Gasfabrikation eignen. Es sei noch hervorgehoben, daß das gewaltige Kohlengbiet bis jetzt nur ganz wenig abgebaut ist, und daß somit die Kohle von Heraklea für Kleinasien und für Europa von großer Bedeutung werden wird. (Ztschr. prakt. Geologie 1903. 11, 169.) m

Asphalt-Sandstein in Kentucky. Von William Burk. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 969.)

Die Malayischen Zinnlager. Von F. A. R. Penrose. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 926.)

Die Zinnlager von Sain Alto. Von Nelson Nevius. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 929.)

## 12. Technologie.

### Der Portlandzement als feste Lösung.

Von Cl. Richardson.

Aus einer Reihe von Untersuchungen, die Verf. mit Dünnschliffen von Portlandzement machte, welcher aus reinen Chemikalien hergestellt war, folgert er, daß die Konstitution des Portlandzementes besser erklärt wird, wenn der Zement als feste Lösung betrachtet wird, als wenn man nach den Ergebnissen der rein analytischen Untersuchung urteilt, die auf dem Vorhandensein bestimmter Bestandteile basiert. Portlandzement in seiner vollkommensten und theoretischen Form, oder auch aus reiner Kieselsäure, Tonerde und Kalk bereitet, muß aus einer Legierung von Tricalciumsilicat und Bicalciumsilicat im Molekularverhältnis von 85 Proz. Silicat und 15 Proz. Aluminat bestehen. Er muß ferner die Beschaffenheit einer festen Lösung aus Aluminat und Silicat haben, die durch Sinterbrennen der Bestandteile bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur und Erstarrung in mehr oder

weniger krystallinischer Form hervorgebracht wird. Portlandzement, im Großbetriebe hergestellt, muß aus einer gleichen, aber „komplizierteren Legierung“ dreier Hauptbestandteile, nämlich Tricalciumsilicat, Bicalciumaluminat und einer dem Aluminat entsprechenden Verbindung von Eisen und Kalk bestehen. Nicht erforderliche Bestandteile sind Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure. Ferner findet sich Bicalciumsilicat bei Kalkmangel und vielleicht auch etwas Monocalciumaluminat. Die accessoirischen Bestandteile bilden mit der Eisen- und Kalkverbindung ein Magma von niedrigem Erstarrungspunkte und sehr unbestimmter Zusammensetzung, während sich daneben Bicalciumsilicat in Form von Kügelchen und Magnesiaverbindungen als Streifen auszuscheiden vermögen. Es ist wichtig, daß die unwesentlichen Bestandteile nicht in einer so großen Menge vorhanden sind, um die Bildung einer reinen festen Lösung von Tricalciumsilicat und Bicalciumaluminat zu stören. Diese Beimengungen dürfen also nicht in größeren Mengen vorhanden sein, als in dem Magma der Schmelzmasse untergebracht werden kann. Das Trisilicat in der festen Lösung muß vollständig ein Calciumsalz sein, wenn der Zement volumbeständig und befriedigend sein soll. Es muß überhaupt möglichst so viel Kalk vorhanden sein, daß alles Silicat in der festen Lösung in der dreibasischen Form gebunden ist und nichts in der zweibasischen. Nur im ersten Falle wird der Zement volumbeständig sein. Ob diese Bedingungen erfüllt sind, kann man daran erkennen, daß die feste Lösung im polarisierten Lichte glänzende Interferenzfarben zeigt. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 942.)  $\tau$

### Über Verfeuerung von Magerfeinkohlen.

Von H. Schäfer.

Die Magerfeinkohle, im Gegensatz zur Fettfeinkohle, verkocht nicht, weil sie wenig oder kein Bitumen besitzt. Die reine Magerfeinkohle besitzt 88,69 Proz. C., 3,69 H., 0,75 S., 1,69 N., 2,09 O., 0,98 H<sub>2</sub>O und 2,11 Proz. Asche. Der Heizeffekt ist 8102 Kal. Je nach der Einrichtung der Verbrennungsapparate sind nun diese Kohlen zur Heizung zu gebrauchen oder nicht. So ist die Verwendung für gewöhnliche Kessel-Handfeuerung ausgeschlossen, da die Kohle unverkocht durch die Roststäbe fällt. Alle Versuche zur Verfeuerung von Magerfeinkohlen gehen dahin, im Prinzip eng aneinander liegende Roststäbe mit Einfräsungen zu verwenden, geringen Luftzug und forcierte Sauerstoffzufuhr durch Unterwindgebläse anzuwenden. Man wäscht die Feinkohle, mischt sie mit Fettkohle oder einer körnigeren Sorte oder präpariert sie mit Anthracen- oder Kreosotöl; anderenfalls verbrennen nämlich Magerfeinkohlen von 0–6 mm auch bei Unterwindfeuerungen nicht. Die Magerfeinkohle dient auch zur Kraftgaserzeugung. Die Abwesenheit von Bitumen macht nun die Magerfeinkohle andererseits sehr geeignet für Ofenheizung von Zentralluftheizungen, weil die Kohlen auch im glühenden Zustande nicht backen und rieselfähig bleiben. Verf. beschreibt den Ofen von Perret, der wegen seiner außerordentlichen Billigkeit auch in industriellen Betrieben (Malzdörranlagen) schon Eingang gefunden hat. (Glückauf 1903. 39, 578.)  $u$

### Glühkörperfabrikation im Selbstbetriebe der Gasanstalten.

Von Otto Pfeiffer.

Verf. hat für die Magdeburger Gasanstalt einen Gasglühlichtbetrieb eingerichtet, den ersten dieser Art, und zeigt nun durch Beschreibung der Fabrikation in ihren allgemeinen Grundzügen, sowie durch Selbstkostenberechnung auf Grund 1-jähriger Betriebserfahrung, daß eine derartige Fabrikation auch im kleinen Umfange — sie dient in Magdeburg nur zur Deckung des eigenen Bedarfs, etwa 45 000 Glühstrümpfe im Jahre — sich als durchaus rentabel erweist. Der „präparierte“ Strumpf kommt auf 10,6 Pf., der „transportable“ auf 14,1 Pf. zu stehen. In der Qualität stehen die Glühkörper nach den Belegen an der Seite bester Handelsware. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 465.)  $r$

### Über Diffusionsarbeit.

Von Andrlík.

Verf. verglich die gewöhnliche Arbeitsweise mit der sogen. heißen Arbeit nach Melichar-Cerny und mit jener nach Hyroš-Rak (die in successivem Auslaugen unter jedesmaligem Abpressen besteht, bisher aber nur im kleinen erprobt wurde). Soweit die Vergleichsanalysen vorläufige Schlüsse gestatten, zeigte sich, daß die sog. heiße Diffusion bei geringerem Saftabzuge eine bessere Auslaugung ergab, freilich aber auch mehr Alkalien (jedoch weniger Stickstoff-Substanzen) in die Säfte überführte, die daher im ganzen keine höhere Reinheit besaßen; unter den fabrikativ gegebenen Umständen war aber das Verfahren entschieden vorteilhaft. Die Methode Hyroš-Rak funktioniert noch nicht sicher und regelmäßig; sie liefert Säfte von hoher Konzentration (17–20° Bé.) und vom Charakter der Preßsäfte. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 553.)  $\lambda$

### Diffusion oder Steffensches Brühverfahren?

Von Goller.

Verf. kann die von Steffen gemachten Angaben nicht für zutreffend erachten und sucht den Vorteil auf Seiten einer verbesserten Diffusion. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 369.)  $\lambda$

### Über Zentrifugenantrieb.

Von Watson-Laidlaw.

Als bestes System des Antriebes empfiehlt Verf. das des Wasserdruckes und hält es für ein namentlich dem elektrischen Antriebe weit überlegenes. (Sucr. indigène 1903. 62, 11.)  $\lambda$

### Über Sand- und Krystallzucker.

Von Strohmer.

Von der Erwägung ausgehend, daß künftig die Bewertung und der Ein- und Verkauf dieser Zucker notwendigerweise gemäß Analyse geschehen muß, da der Handel nach dem bloßen Äußern zu großen Mißständen geführt hat, untersuchte Strohmer 72 in Österreich erzeugte und handelsübliche Sorten; es betrug der Gehalt an Zucker 99,10 bis 99,95 Proz., an Wasser 0,01–0,69 Proz., an Asche 0,01–0,10 Proz., an organischen Stoffen 0,02–0,29 Proz., das sog. Rendement 99–99,90, die Kupferausscheidung nach Herzfeld 18–59 mg, die Alkalität 0,0003–0,0070. Die 20 besten Sorten, z. B. die für Fabrikation kondensierter Milch, feiner Bonbons und dergl. als tauglich bekannten, geben die Zahlen 99,80–99,95, 0,01–0,06, 0,01–0,07, 0,02–0,08 Proz. und 21–23 mg Kupfer; sie zeigen deutliche Lackmus-Alkalität, enthalten keinen Invertzucker und färben sich, mit Wasser bei 110° geschmolzen, binnen 15–30 Min. nicht, während die geringeren Sorten, die nicht alkalisch, meist aber invertzuckerhaltig sind (0,1 Proz. und mehr) hierbei gelb oder braun werden. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 613.)  $\lambda$

### Die Kontrolle beim sogen. Raffinerie-Entrepôtsystem.

Von Herzfeld.

Für die Durchführung dieses von der Brüsseler Konvention beschlossenen Systems ist es, wie Verf. in einer kritischen Besprechung nachweist, angesichts der völligen Wertlosigkeit der sog. Rendementsberechnungen durchaus erforderlich, so zu verfahren, daß allenorten nur unversteuerter und unverzollter Zucker in den Betrieb eingebracht werden darf und eine fortdauernde chemische Kontrolle stattfindet, die den wahren Wert der fertigen Zucker und Sirupe (von verschiedener Reinheit) ermittelt und es so ermöglicht, die Steuerbemessung diesem proportional vorzunehmen. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 636.)  $\lambda$

Mechanische Behelfe bei der Saftgewinnung. Von Gröger. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 375.)

Rüben- und Schnitzel-Schnecken. Von Denis. (Sucr. indigène 1903. 62, 7.)  $\lambda$

Ökonomische Grenzen der Bägasse-Mazeration. Von Hartmann. (Internat. Sugar Journ. 1903. 5, 337.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Azofarben, Nitrokörpern usw.

Von Edmund Knecht.

Verf. gründet auf die reduzierende Eigenschaft des Titanchlorürs TiCl<sub>3</sub>, welches er durch Einwirkung von Zink auf Titan-tetrachlorid darstellte, eine Methode zur analytischen Bestimmung von Azofarbstoffen, Nitrokörpern und Nitrosoverbindungen, wie Nitrosodimethylanilin. Auch hofft er, Farbstoffe, welche nicht wie die Azokörper durch Reduktion völlig zerstört, sondern in Leukoverbindungen übergeführt werden, auf diese Weise bestimmen und speziell das zersetzliche Hydrosulfit bei der Indigoanalyse durch das beständige Titanchlorür ersetzen zu können. Zum Titrieren dient eine 1-proz. Lösung des Titanchlorürs. In Fällen, wo das Ende der Reaktion nicht durch Entfärbung deutlich angezeigt wird, z. B. bei den meisten Nitrofarbstoffen und Nitrosodimethylanilin, wird ein Überschuß zugesetzt und mit Eisensulfat und Rhodankalium nach der Tüpfelmethode zurücktitriert. Farbstoffe, die in saurer Lösung ausfallen, wie Benzopurpurin, werden heiß titriert; jedoch muß dann unter einem nicht oxydierenden Gase gearbeitet werden. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1903. 19, 169.)

Für Farbstoffe bleibt gegenüber allen analytischen Methoden die Ausfärbemethode vorzuziehen, da sie die Nuance und Stärke, auf die es ankommt, deutlich zeigt und auch gleichzeitig registriert. Selbstverständlich muß sachgemäß und sorgfältig gefärbt werden, was allerdings auch ziemliche Kenntnis und Erfahrung erfordert.  $\times$

### Neue Farbstoffe.

Salzfarben für Baumwolle: Benzoviolett RL extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) färbt direkt rotstichiges Violett auf Baumwolle. Diaminogenblau NA (Leopold Cassella & Co.) färbt diazotiert und mit  $\beta$ -Naphthol entwickelt rötliches Blau auf Baumwolle. Naphthogenblau 4R (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) färbt, ebenfalls mit  $\beta$ -Naphthol entwickelt, sehr rötliches trübes Blau.

Sulfinfarben für Baumwolle: Schwefelschwarz 4B extra färbt blaustichiges Schwarz, Schwefelkorinth B färbt Prune- oder Korinthtöne, Schwefelkatechu G und R färben gelb- und rotstichiges Braun (sämtlich von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation); Pyrolschwarz BB blaustichiges Schwarz und Pyrolblau B ziemlich lebhaftes Blau (Farbwerk Mühlheim); Thiogenschwarz NB und T blaustichiges, bzw. tiefes Schwarz, Thiogenblau B indigoartiges Blau (Farbwerke

vorm. Meister Lucius & Brüning); Eklipsschwarz H tiefes, sattes Schwarz (J. R. Geigy & Co.).

Saure Farben für Wolle: Azowollblau SE Egalisierungsfarbstoff für Marineblau, und Azowollblau C lebhafteres Blau für weiße Seideneffekte und Ätzzwecke (Leopold Cassella & Co.); Säureviolett 4B extra färbt im sauren und neutralen Bade ziemlich blautichiges, lebhaftes Violett (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation); Wollrot R färbt ziemlich walkehtes Rot (Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Chromierungsfarbstoffe für Wolle: Metachromgelb D, RD und 2RD geben mit Metachrombeize rötliches Gelb, Chromatschwarz TB gibt, mit Bichromat und Kupfervitriol nachbehandelt, tiefes, blautichiges Schwarz von guter Echtheit (sämtlich von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation); Palatinchromrot B und Palatinchrombordeaux färben nachchromiert blautichiges Rot, bzw. sattes Bordeaux (Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Beizenfarbstoff für Baumwolle: Alizarin gelb GG mit Chrombeize für Kattundruck (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). z

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Hochofenbetrieb mit klassiertem Erz.

Von E. Belani.

Verf. glaubt, die meisten beim Hochofenbetrieb auftretenden lästigen Erscheinungen auf die ungleiche Stückgröße der Materialien zurückführen zu können. Die ungleiche Stückgröße ist von großem Einflusse auf die Dichte der Lagerung, somit auch für den Gasdurchzug und die Wärmeverteilung. Andererseits steht die Vorbereitung der Erze, die Reduktion und Kohlung, also die Zeit der Gare, im geraden Verhältnis zu der Korngröße. Anhäufungen von Erz größter Korngröße geben leicht Rohgangserscheinungen; feines Material muß unnötig lange im Schachte liegen, wird wiederholt entkohlt, verbrannt und geschmolzen. Der Ausgleich dieser Vorgänge ist nur durch großen Überschuss an Brennstoff möglich. Die Gichten sollen unter sich und in sich gleichartig sein. Verf. führt Beispiele aus der Praxis für den Erfolg einer klassierten Beschickung an. Zwei gleich konstruierte Öfen wurden mit demselben Material, unklassiert und klassiert, betrieben; der erstere Ofen machte nur 0,6 t Eisen für 1 cbm und hatte stets mit Störungen zu kämpfen, der andere Ofen, mit klassiertem Material, lieferte 1 t für 1 cbm und brauchte 20 Proz. weniger Brennstoff. In anderen Fällen stieg bei regelrechter Mischung die Erzeugung von 60 auf 100 t. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 777.) u

### Verschmelzen von Nickel im Kupolofen.

Von A. K. Beckwith.

Bisher hat man die Anodenabfälle der Nickelanoden aus Vernickelungsanstalten in Tiegel eingeschmolzen. Dem Beckwith-Estate-Werk ist es nun gelungen, die Schmelzung im Kupolofen durchzuführen. Da Nickel schwerer schmelzbar ist als Eisen, so ist auch der Koksverbrauch bedeutend höher. Im Einsatz betrug das Verhältnis von Metall zu Koks 1:1, in der Charge 2,5 Metall auf 1 Koks. Es wurden eingesetzt 200 Pfd. Abfall und 200 Pfd. Koks, dann immer nachgesetzt 100 Pfd. Abfall mit 40 Pfd. Koks. Von 875 Pfd. Abfall wurden 635 Pfd. Anoden und 75 Pfd. Abfälle ausgebracht. Verf. gibt noch eine Berechnung der Kosten. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 971.) u

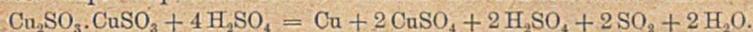
### Vorschlag für die Extraktion von Kupfer aus armen Erzen.

Von G. D. Van Arsdale.

Es soll schweflige Säure benutzt werden, um aus Kupfersulfatlösungen Kupfer auszufällen; hierbei soll Schwefelsäure entstehen, welche wieder zur Laugerei benutzt wird. Die Reaktion soll sich nach folgender Gleichung abspielen:



Dieses Cupro-Cuprisulfat setzt sich dann mit Schwefelsäure um:



Sättigt man bei Atmosphärendruck und in der Kälte Cuprisulfatlösung kalt mit schwefliger Säure, so setzt sich nach einiger Zeit ein wenig Cupro-Cuprisulfat ab. Beim Erhitzen und bei weiterem Einleiten von schwefliger Säure fällt eine größere Menge des Salzes aus, welches sich nach der zweiten Gleichung in metallisches Kupfer umsetzt. Erhitzt man die gesättigte Lösung in geschlossenem Gefäß unter Druck, so fallen 40—50 Proz. des Kupfergehaltes aus, und es entsteht freie Säure. Verf. denkt sich die praktische Durchführung, wie folgt: Man läßt in einem Koksturm von oben Kupfersulfatlösung heruntertropfen, während von unten dünne Gase (Konvertergase oder Röstgase) aufsteigend die Lösung sättigen. Das Erhitzen unter Druck geschieht in einem verbleiten Stahlkessel durch Dampf. Der erzeugte Druck braucht nicht hoch zu sein und nicht lange anzuhalten. Die Lösung geht wieder zur Laugerei, der Niederschlag von Kupfer soll rein genug sein, um direkt eingeschmolzen zu werden. Beim Laugen frischer Erze mit der sauren Lösung stört die schweflige Säure, durch Erhitzen der Lauge mit einem Dampfstrahl läßt sich die schweflige Säure jedoch leichter entfernen. Die warme Lauge wirkt dann auch um so schneller auf die Erze ein. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 853.) u

## Behandlung armer Kupfererze.

Von Edward D. Peters.

Verf. behandelt die Methoden, welche technisch zur Verarbeitung armer Kupfererze in Betracht kommen. In Amerika werden arme Erze lieber verschmolzen als auf nassem Wege gelaugt. Das Verschmelzen bietet den Vorteil eines kontinuierlichen Verfahrens, wozu die Erze unzerkleinert verwendet werden können, wobei mechanische Hilfsmittel Verwendung finden können, und wobei ohne besondere Kosten die Edelmetalle am vorteilhaftesten ausgebracht werden. Nicht einmal hochsilicierte Erze brauchen gelaugt zu werden, denn auf der Delaware-Hütte wurde bewiesen, daß nach Zusatz von Dolomit vollkommen reine und flüssige Schlacken mit 50 Proz. Kieselsäure, 30 Proz. Kalk und Magnesia und nur 16 Proz. Eisenoxydul erhalten werden konnten. 20—30 t Erz gaben 1 t Stein. Die von Muir empfohlene Methode der mechanischen Aufbereitung mit nachfolgendem Verschmelzen der Konzentrate und Laugerei der Tailings hält Verf., wie er an einem Beispiel zeigt, für unbrauchbar. Bei der direkten Laugerei mit Eisenchlorid und Kochsalz, wodurch große Mengen Erz in Amerika verarbeitet worden sind, bemerkt Verf., daß die Methode nur für oxydische Erze geeignet ist, und daß für die Laugerei anderer Erze Trocken-Zerkleinerung und Röstung von wesentlicher Bedeutung sind. Das neuere Verfahren besteht darin, das Erz direkt mit Salz- und Schwefelsäure zu laugen und die Lauge zu regenerieren durch Ausfällen des Kupfers aus der Chloridlösung durch schweflige Säure. Zur Lauge braucht weiterhin nur immer etwas Salz wieder zugegeben zu werden. Die Oxyde werden nach dieser Methode sehr schnell angegriffen, selbst Sulfide. Angeführt sind noch die Laugerei mit Schwefelsäure allein und der Neillsche Prozeß der Laugerei mit schwefliger Säure. Die in Rio Tinto angewandte Methode der Haufenröstung (6 Monate Rösten) und Auslaugen (5 Jahre) dauert sehr lange und ist nur bei riesigen Erzlagern möglich. Zur Reduktion der Ferrisalze vor der Fällung mit Eisen filtriert man die Lauge durch Kupfersulfiderze:  $\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{CuSO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 4\text{SO}_3$ . Verf. ist der Ansicht, daß jedoch auch für die genannten schnellen Laugeprozesse ausgedehnte Versuche mit dem Erz vorausgehen müssen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 855.) u

### Die Entfernung der Verunreinigungen beim Verblasen von Kupferstein.

Von Randolph Van Liew.

Verf. hat den Verlauf einer Bessemercharge aufgenommen, indem alle 10 Min. Proben entnommen und untersucht wurden. Dies ließ sich bis zu 40 Min. durchführen, bis „Weißmetall“ entstand, wobei der Stein ungefähr 76,4 Proz. Kupfer enthält. Nach dem letzten Abschäumen noch weitere Durchschnittsproben aus dem Inhalte des Konverters zu entnehmen, war unmöglich, da der Inhalt aus wechselnden Mengen Stein und Kupfer besteht, die sich beim Abstellen des Windes nach ihrem spez. Gewichte trennen. Es konnten deshalb nur noch Proben der fertigen Charge (70 Min.) genommen werden. Der Verlauf war folgender:

		Stein aus Kupolofen	10 Min.	20 Min.	30 Min.	40 Min.	70 Min. Blasenkupfer
Kupfer	Proz.	49,72	50,20	56,88	64,60	76,37	99,120
Eisen	"	23,31	23,15	17,85	10,59	2,40	0,038
Schwefel	"	21,28	20,95	19,74	18,83	16,30	0,159
Zink	"	1,19	1,20	0,84	0,70	0,45	0,090
Arsen	"	0,11	0,09	0,08	0,08	0,08	0,001
Antimon	"	0,14	0,12	0,10	0,13	0,13	0,001
Silber	Unzen	44,20	42,90	51,40	55,80	70,00	90,800
Gold	"	0,16	0,14	0,20	0,24	0,32	0,350

Sehr interessant ist der Verlauf des Eisenabbrandes, welcher in der ersten Hälfte der Blasezeit von 23,3 auf 2,4 Proz. heruntergeht, umgekehrt ist der Schwefel bis dahin nur von 21 auf 16 Proz. gefallen, verschwindet aber in der zweiten Periode fast vollständig. Hieraus ergibt sich, daß in der Periode bis zum Abschäumen Eisen zu Oxydul oxydiert wird und mit dem Kieselsäurefutter Eisensilicat bildet, in der zweiten Periode dagegen liefert die Verbrennung des Schwefels die zur Durchführung nötige Hitze. Antimon und Arsen oxydieren sich erst, nachdem alles Eisen oxydiert und verschlackt ist. Verf. gibt hierzu eine graphische Tabelle. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 967.) u

### Das Verhüttungsverfahren am Mount Lyell, Tasmanien.

Aus einem Berichte des Secretary of Mines von Tasmanien über die bekannte Kupferhütte sind nachfolgende Angaben von besonderem Interesse. Das hier angewandte Verfahren ist der sog. Pyritschmelzprozeß. Von den 11 vorhandenen Hochöfen sind nur noch 4 in Betrieb, d. h. es gelingt jetzt, mit diesen die ganze Produktion (etwa 370 000 t Erz) zu verschmelzen. Die älteren Öfen messen  $1 \times 4$  m, die neueren  $1,05 \times 5,25$  m in der Formebene, 6 m vom Abstich bis zur Chargieröffnung, sie besitzen 32 bzw. 40 Windformen, einen Wassermantel aus Gußeisen und verschmelzen (wenigstens die neueren) bis zu 350 t Pyrit im Tage, durchschnittlich 270 t. Diese Leistung ist nur möglich durch eine Steigerung der Windpressung auf 30 Unzen am Ofen. Der Wind wird in 56 bzw. 70 Gußeisenröhren in jedem Ofen auf  $320^\circ$  erhitzt. Das erste Schmelzen in den 3 neueren Öfen ergibt eine Konzentration von höchstens 1:6—7, der Kupfergehalt erreicht 15 Proz.; dieser erste Stein

wird in dem einen älteren Ofen dann auf etwa 50 Proz. angereichert. Die Öfen liefern im Jahre 9608 t Kupfer. Der Durchschnittsgehalt aller verhütteten Erze beträgt 3,44 Proz. Kupfer, 83,7 g Silber und 0,28 g Gold auf 1 t, dabei schwankt der Gehalt an Kieselsäure zwischen 61—64 Proz., Eisen 5—8 Proz., Tonerde 10—17 Proz. Der Koks-aufwand beim Schmelzen betrug 5 Proz. vom Erz, oder für die doppelte Schmelzung 6 Proz. einschließlich Winderhitzung usw., dagegen auf die ganze Charge berechnet nur  $3\frac{1}{2}$  Proz. Die Schlacke besteht aus 36,66 bis 41,70 Proz.  $\text{SiO}_2$ , 50,67—43,14 Proz.  $\text{FeO}$ , 1,20—8,16 Proz.  $\text{CaO}$ , 1,90—0,16 Proz.  $\text{BaO}$ , 7,47—5,46  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,25—0,35 Proz.  $\text{Cu}$ . Der erste Stein wird ohne Zusatz nochmals verschmolzen. Flugstaub wird mit Ton und Wasser brikkettiert (ohne Kalk), er enthält 3,5 Proz. Kupfer. Die Schlacke wird granuliert und durch Zentrifugalpumpen weggeführt. Von 14 Konvertern sind 12 in Betrieb (Stalman-Typus), das Futter besteht aus feuerfestem Ton und Quarz und hält 5—7 Chargen aus. Der Konzentrationsstein hielt im Durchschnitt 49,48 Proz.  $\text{Cu}$ , 1219 g Ag und 45,9 g Au, das erzeugte Blasenkupfer 98,83 Proz.  $\text{Cu}$ , 2522 g Ag und 96,8 g Au. Letzteres wird in Platten oder Blöcke gegossen und geht nach Amerika zur elektrolytischen Raffination an die Baltimore Copper Smelting Co. in Maryland. In den letzten Monaten ist es gelungen, die erste Schmelzung ganz ohne Koks, aber mit heißem Winde durchzuführen, dagegen setzt man bei der zweiten Schmelzung die frühere Koks menge zu, benutzt aber kalten Wind. Die Kosten betragen im 2. Halbjahre 1902: Grube 2 M, Abräumen 2 M, Schmelzen 13,46 M, Bessemern 1,44 M. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 819.) "

Entwicklung moderner Nebenprodukt-Koksöfen. Von Chr. G. Atwater. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng.)

Silbergewinnung in der Mongolei. Von Benj. Smith Lyman. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng.)

Methoden und Werte im Yukon-Gebiete. Von John D. Mc Gillivray. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 892.)

Retortenofen-Koks für Gießereizwecke. Von W. J. Keep. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 971.)

Fahrbares Gestell für Hochofen-Böden. Von Henry A. Mather. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng.)

Auftreten von Rohgängen und ihre Beseitigung. Von E. Jagsch. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 818.)

Neuere elektrisch betriebene Beschickungsvorrichtungen für Herdöfen. Von O. Simmersbach. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 829.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Notiz über elektrische Widerstandsöfen.

Von A. Kalähne.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Gasen benutzt Verf. elektrische Widerstandsöfen, die er sich in der Weise selbst herstellte, daß er ein Porzellanrohr aus Marquardt'scher Masse mit dünnem Nickeldraht spiralförmig umwickelte. Zum Festhalten der Drahtwindungen wurde das Rohr dann noch mit einer Asbestschnur umwickelt, deren Dicke gleich der Ganghöhe der Spiralen (etwa 5 mm) genommen wurde, sie diente gleichzeitig als Wärmeschutz. Bei gewöhnlicher Temperatur haben die Öfen nur etwa den vierten Teil des Widerstandes wie bei 1000°. Sie dürfen daher in kaltem Zustande nicht direkt an die Spannungsleitung angeschlossen werden, sondern müssen einen Vorschaltwiderstand erhalten, der etwa das 4-fache von dem Widerstande des Ofens bei Zimmertemperatur betragen soll. Sinkt beim Anheizen des Ofens die Stromstärke, so wird sie durch allmähliches Ausschalten des Widerstandes nachreguliert, bis bei Weißglut der Ofen die gesamte Betriebsspannung faßt. Da diese Öfen lange Zeit eine Erhitzung bis 1000° aushalten sollen, so dürften sie zu mannigfacher Anwendung im chemischen Laboratorium recht geeignet sein. Die zur Anfertigung und zum Betriebe derartiger Öfen nötigen Daten kann man aus folgender Tabelle entnehmen:

Ofen- No.	Porzellanrohr.			Nickeldraht.		Ofen- No.	Betriebs- Spannung. V.	Maximale Stromstärke. A.	Widerstand bei 20°. $\Omega$
	Be- wickelte Länge. cm	Innere Durch- messer. mm	Durch- messer. mm	Länge. m					
1 (3a)	36	10	0,60	3,19	1	70	7	1,76	
2 (5)	51	12,5	0,80	5,92	2	70	8	1,90	
3 (6a)	61	20	1,50	11,91	3	70	13	1,25	
4 (m <sub>1</sub> )	etwa 200	22	1,50	—	4	220	13	3,30	

(Drudes Ann. Phys. 1903. 11, 257.) "

### Über die Ionisierung der Luft durch Wasser.

Von F. Himstedt.

Läßt man Zimmerluft durch Wasser perlen, so vergrößert sich ihre elektrische Leitfähigkeit um etwa den 100-fachen Betrag. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit kann nicht von mitgerissenen Wassertropfen herrühren, da die Luft auch nach sorgfältigem Trocknen mit Phosphor-pentoxyd ihre Leitfähigkeit beibehält. Diese konnte erst dadurch zerstört werden, daß man die Luft durch ein in flüssige Luft eintauchendes Schlangenrohr leitete. Ließ man dieses Schlangenrohr sich nachher wieder erwärmen, so zeigte die aus ihm entnommene Luft die

gleiche abnorm hohe Leitfähigkeit wie vor dem Abkühlen. Die hohe Leitfähigkeit, welche Elster und Geitel bei Kellerluft, sowie bei der aus dem Erdboden angesaugten Luft beobachtet haben, ließe sich also wenigstens zum Teil darauf zurückführen, daß im Erdboden und auch in feuchten Kellern die Luft durch die mit feinst verteilten Wassertropfen bedeckten Erdmassen hindurch bzw. an ihnen vorbei streicht. Läßt man die Luft anstatt durch Wasser durch Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante hindurchperlen, so wird ihre Leitfähigkeit nicht merklich vergrößert. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 482.) "

### Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse wässriger Lösungen.

Von C. Frenzel.

Unterwirft man wässriges Ammoniak der Einwirkung wachsender elektromotorischer Kräfte bei Benutzung einer großen Kathode und einer Drahtanode, so zeigt sich, wenn man das Diagramm als Stromstärke-Spannung an der Anode aufnimmt, oberhalb des den Hydroxylionen zugeschriebenen Entladungspotentials ein Knickpunkt. Dieser Knickpunkt findet sich auch bei Anwendung anderer alkalischer Lösungen, und zwar nahe der gleichen Entfernung vom Hydroxylionenknicke. Das Auftreten dieses Knickpunktes führt Verf. auf Ozonbildung an der Anodenspitze zurück. Diese tritt besonders deutlich auf, wenn die Anodenspitze vor dem Versuche ausgeglüht worden war. Bei Wiederverwendung einer schon einmal benutzten Elektrode ohne Ausglühen war eine Abflachung beider Knickpunkte zu beobachten, weitere Wiederverwendungen ließen eine sich stetig krümmende Linie entstehen. Die an der Anode zurückgebliebene Sauerstoffpolarisation drückte dann den Knickpunkt herab und ließ ihn schließlich mit dem Hydroxylionen-Entladungspotential zusammenfallen. Eine Übersättigung der Anodenspitze mit Sauerstoff erleichtert also die Ozonbildung und läßt sie früher eintreten. Saure Lösungen zeigten die Erscheinung nicht, da in ihnen infolge der sehr geringen Hydroxylionen-Konzentration die Elektrode eigentlich immer mit Sauerstoff gesättigt ist. Versuche, die die niedrigsten Spannungen ermitteln sollten, bei welchen in alkalischen und sauren Lösungen Ozon gebildet wird, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis, weil es nicht möglich war, einigermaßen große Stromstärken zu erzielen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 487.) "

### Mc Donalds elektrolytische Zelle zur Erzeugung von Chlor.

Von Titus Ulke.

Die elektrolytische Zelle besteht aus einem 30 cm hohen und weiten und 1,55 m langen Gußeisenkasten, welcher der Länge nach durch zwei perforierte Gußeisenscheidewände in drei Abteilungen zerlegt ist. Diese Scheidewände sind auf der Innenseite mit einem Asbestpapierdiaphragma überdeckt, welches durch Zement an Boden und Seiten festgehalten wird. Dieser mittlere Raum wird von einem Gußeisendeckel verschlossen, in welchem 10 Graphitanoden eingekittet sind. Der Deckel erhält einen Asphaltanstrich. Als Kathode dient der Eisenkasten und die Scheidewände, welche auf den Quadratzoll 4—5 Durchbohrungen haben. Das aus den Anodenräumen entweichende Chlor geht in Absorptionstürme, wo es mit Kalkwasser zusammentrifft und so eine Lauge ergibt zur Bleicherei von Cellulose. Der Wasserstoff des Kathodenraumes geht vorläufig nutzlos fort. Am Kathodenraume ist unten noch ein Steigrohr eingebaut zum Ablauf der gebildeten Kalilauge. Zu Beginn der Operation füllt man alle Zellräume mit Kochsalzlösung. In dieser Anlage der Papierfabrik zu Clarion sind 50 solcher Zellen in zwei Parallelreihen aufgestellt. Mit einem Strome von 420 A. und 225 V. (4,5 V. für 1 Zelle) werden täglich 1400 Pfd. Chlor erzeugt. In dieser Anlage in Johnsonburg wird vorläufig die Lauge aus dem Kathodenraume mit 16 bis 18 Proz. NaOH und 3—4 Proz. Salz unbenutzt weglaufen gelassen. Die Colorado City Chloration Works, welche täglich 700 t Goldzerze verarbeiten, sollen die Absicht haben, eine solche Anlage von 500 Zellen zu errichten. Nach Angaben Mc Donalds kostet ihm 1 t Chlor etwa 135 M, während die Colorado-Werke im Chlorkalk, außer der nötigen Schwefelsäure, ungefähr dreimal so viel dafür bezahlen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 857.) "

### Mitteilung über das Siloxicon.<sup>12)</sup>

Von Edward G. Acheson.

Das Siloxicon wurde für unoxydierbar gehalten. Verf. bemerkt dazu, daß diese Annahme nicht zutreffend sei, da bei 1486° in einer Atmosphäre mit freiem Sauerstoff eine Oxydation eintritt. Das Siloxicon hat wechselnde Zusammensetzung, sie kommt aber ungefähr auf die Formel  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$  hinaus. Die Umsetzung mit Sauerstoff erfolgt in folgender Weise:  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O} + 7\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ . Befindet sich das Siloxicon in Ziegelform, und die Oxydation tritt ein, so bildet sich ein glasiger Überzug, welcher von Eisen leicht grünlich gefärbt ist. In reduzierender Atmosphäre kann die Temperatur bis zur Bildung von Carborundum gesteigert werden (etwa 2800°), ehe eine Zersetzung eintritt. Diese erfolgt dann nach der Gleichung:  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O} = \text{SiC} + \text{Si} + \text{CO}$ ; es verdampfen Silicium und Kohlenoxyd. Es stellte sich durch Versuche heraus, daß auch Carborundum in ähnlicher Weise oxydierbar ist. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 970.) "

<sup>12)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 635; Repert. 1903. 27, 185.