Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 30. April 1904. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 35.) No. 10. Jahrgang XXVIII.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Die spezifischen Gewichte von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid.

Von Gregory Paul Baxter und Murray Arnold Hines.

Zur Darstellung von reinem, trockenem Cadmiumchlorid wurde das von Rimbach beschriebene Doppelsalz des Cadmiums und Ammoniums[1]), $CdCl_2NH_4Cl$, in einem Strome von Chlorwasserstoff geglüht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes vom Cadmiumchlorid wurde in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Pyknometer ausgeführt. Zu dem Wägegläschen gehören 2 Glasstöpsel; der eine hat die gewöhnliche Form und wurde während des Wägens aufgesetzt, in den anderen sind zwei Kapillarröhrchen eingeschmolzen, welche zum Füllen des Gefäßes mit einer Flüssigkeit dienen. Das spezifische Gewicht des Cadmiumbromides wurde mit demjenigen Präparate[2]) bestimmt, das von O. W. Huntington für die Bestimmung des Atomgewichtes vom Cadmium benutzt worden war. Die spezifischen Gewichte folgender geschmolzener Salze bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, wurden bestimmt: Silberbromid 6,478, Cadmiumbromid 5,196 und Cadmiumchlorid 4,049. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 220.) γ

Das spezifische Gewicht des Zinkchlorides.

Von Gregory Paul Baxter und Arthur Becket Lamb.

Die Verf. erhitzten das Doppelchlorid von Zink und Ammonium, $ZnCl_2, 3NH_4Cl$, in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases, bis alles Ammoniumchlorid ausgetrieben war, und bestimmten von dem so erhaltenen wasserfreien Zinkchlorid das spezifische Gewicht mit demselben Pyknometer, wie es zu der Bestimmung der spezifischen Gewichte des Cadmiumchlorides und Cadmiumbromides verwendet worden war *(s. vorstehend)*. Das spezifische Gewicht von geschmolzenem Zinkchlorid wurde so zu 2,905 im Durchschnitt von 5 Bestimmungen gefunden, und zwar bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 229.) γ

Die Verminderung der Dichte, welche gewisse Körper infolge starken Druckes erleiden.

Von W. Spring.

Bereits G. Kahlbaum hat beobachtet, daß das Volumen verschiedener Metalle unter Einwirkung eines Druckes von mehr als 10000 at nicht kleiner, sondern größer wird. Verf. hat diese Versuche fortgesetzt, indem er Drähte verschiedener Metalle in einem 8 mm weiten Zylinder, welcher am Boden eine Öffnung hatte, komprimierte. Die auf diese Weise behandelten Metalldrähte waren viel biegsamer als die gewöhnlichen Drähte, was besonders bei dem stark brüchigen Wismut auffiel. Um vergleichende Untersuchungen ausführen zu können, wurde je ein Teil der verschiedenen komprimierten Metalldrähte auf eine etwas unter dem Schmelzpunkte liegende Temperatur erhitzt, wobei das Metall wieder seine normale Beschaffenheit annimmt. Die hierauf ausgeführten Bestimmungen des spezif. Gewichtes ergaben folgendes Resultat:

	Spez. Gewicht des komprimierten Drahtes	Spez. Gewicht des wieder erhitzten Drahtes
Blei	11,3351	11,3410
Zinn	7,3011	7,3137
Cadmium	8,6558	8,6633
Silber	10,2485	10,2696
Wismut	9,8522	9,8354

Verf. sucht sich das merkwürdige Verhalten der Metalle gegen großen Druck in der Weise zu erklären, daß eine Verflüssigung in der Kälte stattfindet. Hierbei kann das spezifische Gewicht selbstverständlich nur bei den Metallen abnehmen, welche im festen Zustande dichter sind als im flüssigen, d. h. bei den vier ersten der untersuchten Metalle, während beim Wismut, das sich beim Erstarren bekanntlich ausdehnt, unter Einwirkung eines starken Druckes eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes eintritt. Daß die komprimierten Metalldrähte auch wirklich eine innere Veränderung erlitten haben, geht aus den elektrischen Versuchen des Verf. hervor; denn man erhält einen galvanischen Strom, wenn der komprimierte und andererseits der wieder erhitzte Draht als Elektroden einer Kette benutzt werden, und zwar bildet beim Zinn, Blei, Cadmium und beim Silber der komprimierte Draht die Anode, der Draht von normaler Beschaffenheit die Kathode, während bei einer aus Wismut gebildeten Kette die Stromrichtung eine entgegengesetzte ist, d. h. hier bildet der komprimierte Draht die Kathode. Die Spannungsdifferenzen bei diesen Ketten betragen nur 0,0011 bis 0,0038 V. Die Fortsetzung obiger Versuche hält Verf. bezüglich des Studiums über die Biegsamkeit und den mechanischen Widerstand der Metalle für geboten. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique *1904.* **23**, 1.) st

[1]) D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 3073.
[2]) Proc. Amer. Acad. *1882.* **17**, 29.

Die Schmelzpunkte von festem Chloroform, Toluol und Äther.

Von E. H. Archibald und D. Mc Intosh.

Die Flüssigkeit, deren Gefrier- oder Schmelzpunkt zu bestimmen war, wurde in ein großes Reagensrohr eingegossen, welches das Wasserstoffthermometer umgab. Die Flüssigkeit wurde dann langsam durch feste Kohlensäure und Äther oder durch flüssige Luft abgekühlt. Die Schmelzpunkte wurden bestimmt, indem die Thermometerkugel mit einem breiigen Gemische aus fester und flüssiger Substanz in einem Vakuumgefäße umgeben wurde. Chloroform: Schmelz- und Gefrierpunkt —63,2° C., Berthelot gibt —70° C. an. Äther: Der Schmelzpunkt wurde zu —117,6° C. gefunden; Olzewski gibt —117,4° an, Ladenburg und Krügel fanden —113,1°. Toluol: Der Schmelzpunkt schwankte zwischen —97° und —99°; Ladenburg und Krügel fanden ihn zu —93,2°. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1904.* **26**, 305.) γ

Notiz über amphotere Elektrolyte und speziell über Kakodylsäure. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1076.)

Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. Von Wilhelm Biltz[3]). (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1095.)

Über radioaktive Stoffe. Von A. Kwisda. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1904.* **42**, 401.)

Das Nephelometer, ein Instrument zum Auffinden und Bestimmen opaleszierender Niederschläge. Von Th. W. Richards und R. C. Wells. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 235.)

2. Anorganische Chemie.

Über Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs.

Von Ernst Erdmann und Fred Bedford.

Verschiedene Versuche der Verf., chemisch reinen flüssigen Sauerstoff herzustellen (1. durch Verflüssigung von Sauerstoff, der aus 500 g Kaliumchlorat in einer kupfernen Retorte entwickelt, mit Natronlauge gewaschen, dann durch Chlorcalcium getrocknet war, 2. durch Fraktionieren flüssiger Luft), schlugen fehl; dagegen gelang dies mittels Sauerstoffgases, das aus Kaliumbichromat und Wasserstoffsuperoxyd (nach Blau) dargestellt und mittels flüssiger Luft verflüssigt wurde. Die Verf. haben die Einzelheiten des von ihnen befolgten Verfahrens und den benutzten Apparat beschrieben. Eine wesentliche Bedingung zur Darstellung von reinem flüssigem Sauerstoff ist, daß der Apparat vollkommen luftdicht schließt, und daß jede Spur von Luft aus ihm verdrängt wird. Die Verf. fanden, daß die Tension des flüssigen Sauerstoffs bei —192,5° 231 mm beträgt. — Aus den Versuchen der Verf. geht weiter hervor, daß flüssiger Sauerstoff, welcher unter seinen Siedepunkt abgekühlt ist, ein äußerst energisches Absorptionsmittel für Stickstoffgas darstellt. Flüssiger Sauerstoff löst z. B. bei —191,5° nach vollständiger Sättigung das 458-fache seines Volumens oder 50,7 Proz. seines Gewichtes an Stickstoffgas. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1184.) β

Über die Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen Luft.

Von Ernst Erdmann.

Für die Zusammensetzung und die Temperatur der „flüssigen Luft" oder richtiger der Mischung verflüssigter Gase, welche aus den Luftverflüssigungsmaschinen ausfließt, ist die Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff *(s. vorstehendes Referat)* zweifellos von Bedeutung. Je länger ein unter seinen Siedepunkt abgekühlter Sauerstoff in der Maschine mit überschüssigem Stickstoff in Berührung bleibt, um so vollständiger kann er sich damit sättigen. Hierauf führt Verf. die Tatsache zurück, daß die Zusammensetzung der „flüssigen Luft" eine ganz andere, viel stickstoffreichere ist, wenn sie 5—10 Min. lang

[3]) Vergl. hierzu auch Chem.-Ztg. *1903.* **27**, 947.

im Apparate bleibt, als wenn sie bei geöffnetem Ablaßventil ständig abfließt. Versuche mit einer Hampson-Maschine ergaben, daß die mit einem geeichten Pentanthermometer unmittelbar nach Ausfluß bestimmte Temperatur der „flüssigen Luft" je nach Art des Arbeitens zwischen —194,5° und —191°, der Sauerstoffgehalt aber zwischen 28 und 57 Proz. schwankte; der zur Verflüssigung aufgewandte Druck betrug stets 160—165 at. Verf. faßt die Verflüssigung von Gasgemischen in folgender Weise auf: Wird reines Sauerstoffgas unter konstantem Atmosphärendruck abgekühlt, so muß es sich in dem Augenblicke zu verflüssigen beginnen, sobald die Temperatur von —182° unterschritten wird, da bei dieser Temperatur die Tension des verflüssigten Sauerstoffs dem Atmosphärendrucke gleich ist. Ist das Sauerstoffgas aber verdünnt mit einem indifferenten Gase, z. B. mit Wasserstoff, so wird eine Verflüssigung des Sauerstoffs nicht bei seinem Siedepunkte eintreten, sondern erst bei einer niedrigeren Temperatur, dann nämlich, wenn die Tension des flüssigen Sauerstoffs niedriger wird als der Partialdruck, den das Sauerstoffgas in dem Gasgemische ausübt. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1193.) *β*

Über das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs.

Von Rudolf Schenck und E. Buck.

Der feste Phosphorwasserstoff, welcher sich bildet, wenn man das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch konzentrierte Salzsäure zersetzt, hat die empirische Zusammensetzung $(P_2H)_n$; man erteilt ihm gewöhnlich die Formel P_4H_2. Nachdem die Verf. nun in dem flüssigen weißen Phosphor (dessen Gefrierpunktsdepressionskonstante sie zu 332 ermittelten) ein Lösungsmittel für den festen Phosphorwasserstoff gefunden hatten, war es ihnen möglich, dessen Molekulargewicht zu bestimmen. Aus den angestellten Versuchen ergab sich, daß das Molekulargewicht wesentlich größer ist, als der Formel P_4H_2 (Mol.-Gew. 126) entspricht, und zwar ergab sich das Dreifache dieses Wertes. Die Verbindung $(P_4H_2)_3$ hat das Mol.-Gew. 379, welches mit den Beobachtungen der Verf. gut übereinstimmt. Die Formel des festen Phosphorwasserstoffs ist demnach $P_{12}H_6$ zu schreiben. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 915.) *β*

Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden.

Von Wilhelm Biltz.

I. Über die Acetylacetonate und die Wertigkeit des Thoriums und der Ceriterden. Die bisherige Darstellungsmethode für Acetylacetonate, wie sie Urbain vorgeschlagen und beim Thorium mit Erfolg benutzt hat, war die, daß man die Hydroxyde unmittelbar mit Acetylaceton digerierte. Es ist indessen wesentlich einfacher und sichert nahezu quantitative Ausbeute, eine wässerige Lösung der Salze der Erden mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von Acetylaceton in Wasser zu mischen und das Acetylacetonat durch Ammoniakzusatz auszufällen. Verf. hat folgende Acetylacetonate dargestellt und näher untersucht: 1. Thoriumacetylaceton, 2. Didymacetylaceton, 3. Praseodymacetylaceton, 4. Neodymacetylaceton, 5. Samariumacetylaceton, 6. Ceroacetylaceton, 7. Lanthanacetylaceton. Die Hoffnung, im Verhalten dieser Körper charakteristische Unterschiede zur Identifizierung der Erden unter sich aufzufinden, bestätigte sich nicht; sie neigen vielmehr sämtlich zur Bildung von Ammoniakverbindungen, zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und besitzen zum Teil zwar ziemlich weit auseinander liegende Schmelzpunkte, die aber nicht von wünschenswerter Genauigkeit und Konstanz zu erhalten sind. Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß diese Körper in organischen Lösungsmitteln doppelte, selten einfache Molekulargröße besitzen. Im Verein mit Molekulargewichtsbestimmungen von Chloriden können diese Werte als Bestätigung der Valenz der seltenen Erdmetalle angesehen werden. Alkoholyse wurde bei den Acetylacetonaten der schwächer basischen Erden beobachtet, beim Thoriumacetylaceton messend verfolgt. — II. Thoriumacetylaceton als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen von Thorium. Die ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit des Thoriumacetylacetons legte den Gedanken nahe, dieses Salz als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen zu benutzen. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ist die Acetylacetonatmethode der Sulfatmethode ebenbürtig. Bei der praktischen Ausarbeitung der Methode stellte sich leider heraus, daß es nicht möglich ist, größere Mengen Thoriumoxyd vor dem Gasgebläse konstant zu glühen. Aus diesem Grunde hat Verf. eine bereits begonnene Reihe von Fraktionierungen nicht weiter verfolgt; er teilt aber einige hierbei gewonnene Erfahrungen mit. (Lieb. Ann. Chem. *1904.* **331**, 334.) *δ*

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

IX. Abhandl. Über die Kieselwolframsäure, ihre Zusammensetzung und Analyse.

Von F. Kehrmann.

Die gemeinsam mit B. Flürscheim ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß das von Marignac für ein neutrales Salz der Kieselwolframsäure gehaltene Kaliumsalz, für welches sein Entdecker die Formel $4K_2O . SiO_2 . 12WO_3 + H_2O$ aufgestellt hat[4]), einer anderen Reihe angehört und die Zusammensetzung $7K_2O . 2SiO_2 . 20WO_3$ besitzt. Seine Bildung aus dem sogenannten sauren kieselwolframsauren Kalium $2K_2O . SiO_2 . 12WO_3 + H_2O$ durch Einwirkung von Kaliumcarbonat ist die Folge eines Spaltungsvorganges und entspricht der folgenden Gleichung: $2(2K_2O . SiO_2 . 12WO_3) + 7K_2CO_3 = 7K_2O . 2SiO_2 . 20WO_3 + 4K_2WO_4 + 7CO_2$. Zur Trennung und Bestimmung von Wolframsäure und Kieselsäure erwies sich der Weg als recht gut gangbar, welchen auch Marignac einzuschlagen versucht, indessen als nicht zum Ziele führend verlassen hat, nämlich sehr oft wiederholtes Abrauchen der gemischten Oxyde mit wässeriger Flußsäure. Die Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien gelang sehr befriedigend durch Fällen mit Chinolinchlorhydrat[5]). Durch Glühen des Chinolinsalzes erhielt man die Summe von $WO_3 + SiO_2$, in welcher durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure bis zu konstantem Gewicht die Wolframsäure direkt und die Kieselsäure aus dem Gewichtsverluste bestimmt wurde. Mit Hilfe dieser Methoden gelang es dem Verf., die von Marignac für die Kieselwolframsäure und ihr sogenanntes saures Kaliumsalz aufgestellten Formeln zu bestätigen, während, wie bereits erwähnt, für das sogenannte neutrale Salz, für welches sein Entdecker die Formel $4K_2O . SiO_2 . 12WO_3$ annahm, die oben angeführte abweichende Zusammensetzung ermittelt wurde. Ferner gelang es, die beiden Spaltungsvorgänge, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf die Salze $2R_2O . SiO_2 . 12WO_3$ und von Säuren auf die Salze $7R_2O . 2SiO_2 . 20WO_3$ stattfinden, durch qualitative und, wo ausführbar, auch quantitative Ermittelung der Spaltungsprodukte experimentell nachzuweisen. (Ztschr. anorg. Chem. *1904.* **39**, 98.) *δ*

Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol.

Von J. C. Blake.

Bei der Herstellung von Silberhydrosolen durch den elektrischen Bogen zwischen Silberelektoden unter Wasser nach der Methode von Bredig[6]) zeigte es sich, daß die Anode ebenso sehr erodiert wurde wie die Kathode, besonders wenn der hindurchgehende Strom gering war (4 A.). Die frisch hergestellte Flüssigkeit reagierte stets deutlich alkalisch. Der schwarze Niederschlag, der zuerst ausfiel, wurde bei 105—140° getrocknet und verlor beim Glühen an Gewicht. Die Alkalität der Flüssigkeit und der Gewichtsverlust des Niederschlages beim Glühen wurden zurückgeführt auf Silberverbindungen, die sich durch Oxydation der Anode gebildet hatten. Einige Silberlösungen, die durch die Wirkung des Stromes ohne Flammenbogen erhalten waren, führten zur Bestätigung dieser Ansicht. (Ztschr. anorg. Chem. *1904.* **39**, 69.) *δ*

Über einige komplexe Cyankupfer-Ammoniakverbindungen. Von F. P. Treadwell und C. v. Girsewald. (Ztschr. anorg. Chem. *1904.* **39**, 84.)

Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge. Von W. Herz und G. Muhs. Hierüber ist in der „Chemiker-Zeitung" bereits berichtet worden[7]). (Ztschr. anorg. Chem. *1904.* **39**, 115.).

Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion. Von Alfred Stock und Oskar Guttmann. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 901.)

Über komplexe Kupferverbindungen. Von Volkmar Kohlschütter. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1153.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen. Von J. Locke und J. Forssall. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 268.)

3. Organische Chemie.

Über die Darstellung des Formiminoäthyläthers.

Von H. B. Hill und O. F. Black.

Der Formiminoäthyläther, $NHCHOC_2H_5$, ist ein Reagens von einiger Bedeutung wegen seiner Verwendung bei Claisens Verfahren zur Darstellung von Acetalen[8]) geworden. Die Pinnersche Darstellungsweise für genannten Äther bietet aber einige Unannehmlichkeiten, die durch das folgende Verfahren beseitigt werden: 20 g fein gepulvertes Mercuricyanid und 21,6 g Mercurichlorid werden in einem Erlenmeyerkolben mit 7,3 g absolutem Alkohol gemischt, der mit dem mehrfachen Volumen absolutem Äther verdünnt wird. Der Kolben wird dann in Eiswasser eingetaucht und sein Inhalt unter häufigem Schütteln mit Chlorwasserstoffgas behandelt, bis das Mercuricyanid in Lösung gegangen ist und die Lösung stark raucht. Man läßt dann das Gemisch $^1/_2$ Std. ruhig stehen, während welcher Zeit das Doppelsalz in farblosen Platten auskristallisiert. Diese werden abgesaugt und mehrmals mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. 20 g Mercuricyanid ergaben 51 g des kristallinischen Salzes, also 84 Proz. der theoretischen Ausbeute. Das erhaltene Doppelsalz $HClHNCHOC_2H_5HgCl_2$ ist verhältnismäßig beständig und läßt sich ebenso zur Darstellung von Acetalen nach Claisens Methode benutzen wie dessen Chlorid. Zinkcyanid gab, auf dieselbe Weise wie Mercuricyanid behandelt, ein Zinkdoppelsalz des Formiminoäthyläthers, das aber sehr zerfließlich war. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 207.) *γ*

Über die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen.

Von W. Dilthey und F. Eduardoff.

Mit Hülfe von Phenylmagnesiumbromid gelingt es, drei Chloratome des Siliciumchlorids nacheinander durch den Phenylrest zu ersetzen,

[4]) Ann. Chim. Phys. *1864.* 4. Sér. **3**, 8.

[5]) Ztschr. anorg. Chem. *1893.* **4**, 142.

[6]) Anorganische Fermente, Leipzig *1901*; Ztschr. angew. Chem. *1898*, 951.

[7]) Chem.-Ztg. *1904.* **28**, 188.

[8]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 1010; Chem.-Ztg. Repert. *1898.* **22**, 143.

jedoch verläuft die Reaktion keineswegs glatt, indem immer Gemische entstehen. Tetraphenylsilicium haben die Verf. nicht erhalten können, wenigstens haben sie dieses auch nach 3-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ mit 8 Mol.-Gew. C_6H_5MgBr nicht beobachtet. In letzterem Falle entsteht hauptsächlich Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3Si.OH$, welches nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroin bei 155° (unkorr.) schmolz, während 1886 Polis 139—141° angab. Einen Körper vom Schmp. 139° haben die Verf. ebenfalls erhalten, doch stellte sich dieser als das bisher noch unbekannte Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, heraus. Letzteres ist in der Reihe der sauerstoffhaltigen Mono- bis Triphenylsiliciumverbindungen der erste aus organischen Lösungsmitteln kristallisierende Vertreter. Es enthält zwei an ein und dasselbe Siliciumatom gebundene Hydroxylgruppen, denn durch Wasserabspaltung entsteht Diphenylsilicon, $(C_6H_5)_2SiO$. Mit dem Auftreten der Siliconylgruppe $>SiO$ verschwindet zugleich die Fähigkeit zu kristallisieren; anhydridartig gebundener Sauerstoff ruft diese Erscheinung nicht hervor. Die Eigenschaften der erwähnten Verbindungen erläutert folgende Tabelle:

$Si(OH)_4$ $- H_2O$ $= SiO_2$, unschmelzbar bis 300°, unlöslich in Äther.	$C_6H_5.Si(OH)_3$ (unbekannt) $- H_2O$ $= C_6H_5.SiOOH$ Schmp. 92°, löslich in Äther, gelatinös.	$(C_6H_5)_2.Si(OH)_2$ Schmp. 139°, löslich in Äther, lange Nadeln, $- H_2O$ $= (C_6H_5)_2SiO$ Schmp. 109°?, löslich in Äther, gelatinös.	$(C_6H_5)_3.SiOH$ Schmp. 155°, löslich in Äther, kurze Prismen, $- H_2O$ $= \frac{(C_6H_5)_3Si}{(C_6H_5)_3Si}>O$ Schmp. 222°, löslich in Äther, glänzende Kristalle.

(D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1139.) *β*

Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilberverbindungen.

Von P. Pfeiffer und P. Truskier.

In ähnlicher Weise wie die kürzlich beschriebenen Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen[9]) lassen sich organische Quecksilber- und Bleiverbindungen mit Hilfe der Grignardschen Reaktion leicht gewinnen. Zur Darstellung organischer Bleiverbindungen, die sich sämtlich vom vierwertigen Blei ableiten, kann man direkt vom käuflichen Bleichlorid, $PbCl_2$, ausgehen; Grignardsches Reagens setzt sich mit ihm, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von metallischem Blei zu dem gewünschten Körper um, z. B.:

$$2\,PbCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr = Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 4\,MgClBr.$$

Dieselbe Reaktionsfähigkeit wie Bleichlorid zeigt auch Quecksilberchlorid, nur daß hier die Wertigkeitsstufe erhalten bleibt:

$$HgCl_2 + 2\,C_6H_5MgBr = Hg(C_6H_5)_2 + 2\,MgClBr.$$

Ersetzt man Quecksilberchlorid durch Quecksilberchlorür, so bildet sich wiederum die dem zweiwertigen Quecksilber zugehörige Verbindung $Hg(C_6H_5)_2$. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der sich aus Bleichlorid und Quecksilberchlorür direkt Verbindungen der höheren Wertigkeitsstufen bilden. Genauer beschrieben wurden Tetraphenylblei (weiße Nadeln vom Schmp. 222—224°), Triäthylbleichlorid und Diphenylquecksilber (weiße Nadeln vom Schmp. 120°). Die Untersuchung wird fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1125.) *β*

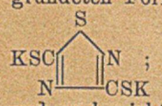
Die Konstitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure.

Von A. Hantzsch und M. Wolvekamp.

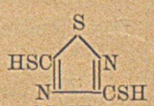
Die Dithiocyanate besitzen nicht die diesem Namen entsprechende Formel I, sondern sind Cyanamidodithiocarbonate (Formel II):

I. $\begin{array}{c} MeS.C{-}N \\ \| \quad\; \| \\ N{-}C.SMe \end{array}$ II. $\begin{matrix} MeS \\ MeS \end{matrix}>C:N.CN.$

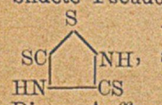
Ihre Synthese, $CS_2 + NH_2CN + 2\,KOH = C_2S_2N_2K_2 + 2\,H_2O$, beweist, daß die sogenannten dithiocyansauren Salze tatsächlich Cyanamidodithiocarbonate sind. Die Cyanamidodithiokohlensäure (sogenannte Dithiocyansäure) kann aus ihren Salzen bei tiefer Temperatur frei gemacht werden, zerfällt freilich dabei leicht in Blausäure und Xanthanwasserstoff. Von den zwei tautomeren Formeln für die freie Säure ist wohl die Formel $\begin{matrix} HS \\ S \end{matrix}>C.NH.CN$ wahrscheinlicher; man muß annehmen, daß aus den Salzen $(MeS)_2:C:N.CN$ zunächst die leicht lösliche farblose Säure entsteht $\begin{matrix} HS \\ HS \end{matrix}>C:N.CN$ und aus dieser erst durch Umlagerung die schwerer lösliche gelbe Säure $\begin{matrix} HS \\ S \end{matrix}>CNH.CN$. — Salze und Äther der Persulfocyansäure entsprechen der bereits von Klason begründeten Formel:



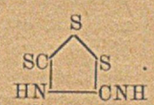
dagegen ist die freie isolierbare Wasserstoffverbindung nicht die zugehörige echte Persulfocyansäure:



und auch nicht die durch Atomverschiebung $CSH:N \longrightarrow CS:NH$ gebildete Pseudosäure:



vielmehr leitet sich der „Xanthanwasserstoff" von einem ganz anderen Ringe ab und entspricht der Formel:



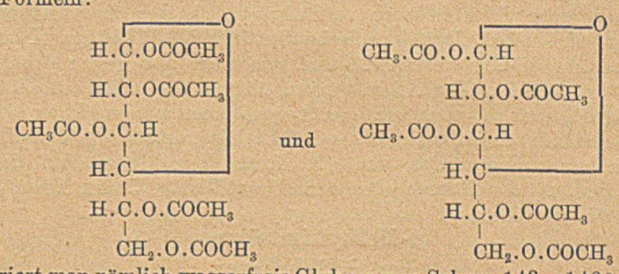
Diese Auffassung des Xanthanwasserstoffs als Disulfazolidinderivat (5-Thio-2-imido-3,4-disulfazolidin, nach M. Freund) mit zwei benachbarten Schwefelatomen im Ringe wird bestätigt durch das analoge Verhalten verwandter Verbindungen. Hierher gehört das sogenannte Thiuret, ferner die sogenannten Senföloxyde und Senfölsulfide von M. Freund, die ebenfalls diesen Ring enthalten. (Lieb. Ann. Chem. *1904.* **331**, 265.) *δ*

[9]) D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 319; Chem.-Ztg. Repert. *1904.* **28**, 76.

Über die Birotation der Glykose.

Von Robert Behrend und Paul Roth.

Wie die Verf. festgestellt haben, zeigt die Glykose auch in Pyridinlösung Birotation. Diese Birotation der wasserfreien Glykose in Pyridinlösung widerlegt alle Hydrattheorien, und es gewinnen diejenigen Theorien an Wahrscheinlichkeit, nach denen die Glykose in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen in verschiedenen isomeren Formen vorhanden ist. In der Tat lassen sich nun die Glykosen von verschiedenem Drehungsvermögen in Beziehung setzen zu den beiden Glykosepentacetaten: *α*-Pentacetat vom Schmp. 110—111° und *β*-Pentacetat vom Schmp. 130 bis 131°, welche wohl sicher als stereoisomer anzusehen sind im Sinne der Formeln:



Digeriert man nämlich wasserfreie Glykose vom Schmp. 143—146°, welche in Wasser oder Pyridin gelöst das hohe Drehungsvermögen zeigt, bei 0° in Gegenwart von Pyridin mit Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Produkt vom Schmp. 103—107°, aus welchem sich durch Umkristallisieren aus Alkohol in guter Ausbeute reines *α*-Pentacetat (Schmp. 110—111°) gewinnen läßt. Unterwirft man jedoch die Pyridinlösung einer Glykose, welche durch Erhitzen oder Stehen das konstante niedrige Drehungsvermögen angenommen hat, nach dem Erkalten auf 0° der Einwirkung des Essigsäureanhydrides, so erhält man ein Rohprodukt, aus welchem sich, allerdings erst durch öfter wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und in ziemlich geringer Menge, *β*-Glykosepentacetat vom Schmp. 130—131° isolieren läßt. Zu dem gleichen Rohprodukte gelangt man, wenn man feste Glykose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhitzt. Die beiden stereoisomeren Modifikationen der Glykose bezeichnen die Verf. als *α*- und *β*-Glykose. Bemerkt sei übrigens, daß es immer noch nicht ganz ausgeschlossen ist, daß etwa die *α*-Glykose den Aldehydzustand darstellt, und daß die konstant drehende Lösung ein Gemisch der beiden stereoisomeren Lactonformen, möglicherweise gar noch mit Aldehydglykose oder ein Gemisch der letzteren mit *β*-Glykose enthält. — Bei den Versuchen, aus den Gemischen der Glykosepentacetate einheitliche Körper zu gewinnen, haben die Verf. jene der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure unterworfen. Diese Versuche sind erfolglos geblieben, doch wurde bei dieser Gelegenheit eine Methode zur Nitrierung des *β*-Glykosepentacetates ausgearbeitet: 5 ccm Salpetersäure (1,52) wurden unter Kühlung mit 2 g Phosphorsäureanhydrid gemischt, nach 1-stünd. Stehen mit Eis gekühlt und 1 g *β*-Pentacetylglykose eingetragen. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Std. wurde die Lösung auf Eis gegossen und nach einer weiteren Stunde, als noch nicht alles Eis geschmolzen war, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Das bei 140—145° schmelzende Rohprodukt wog 0,65—0,7 g; aus Alkohol umkristallisiert lieferte es 0,52—0,6 g Acetonitroglykose vom Schmp. 149,5—150,5°. (Lieb. Ann. Chem. *1904.* **331**, 359.) *δ*

Über die Zersetzung des Milchzuckers durch Kalkhydrat. Konstitution des Parasaccharins.

Von H. Kiliani und P. Loeffler.

Von den Produkten, welche bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker entstehen, waren bisher nur zwei sicher erkannt worden: das Isosaccharin und das Metasaccharin, von denen das erstere in einer Ausbeute von 14 Proz., das letztere nur zu 2,2 Proz. erhalten wurde. Die Verf. zeigen nun in vorliegender Arbeit, daß man aus dem Milchzucker neben Isosaccharin wesentlich mehr Metasaccharin als früher und namentlich auch reichlich Parasaccharin gewinnen kann; auf die Einzelheiten des angewandten Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden. — Was die Konstitution des Parasaccharins anbelangt, so blieb bisher für die Parasaccharinsäure noch die Wahl zwischen den beiden Formeln:

I oder II

$CH_2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH_2OH$ $CH_2(OH).CH_2.C(OH).CH(OH).CH_2.OH$
COOH COOH

Die Verf. haben nun aus dem Baryumsalz durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxydes mit 24 Proz. der theoretischen Ausbeute die überraschend gut kristallisierende Parasaccharopentose von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_4$ erhalten; daraus folgt, daß der Parasaccharinsäure die Formel II zuzuschreiben ist. — Weiter wurden noch die Chininsalze aller zurzeit bekannten Saccharine studiert. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1196.) *β*

Einige Eigenschaften des Phenyläthers.

Von Alfred N. Cook.

Der Phenyläther ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich. 4,97 T. des Äthers sind in 100 T. 87-proz. Alkohol bei —10° löslich, bei höheren Temperaturen ist er sehr viel weniger löslich. Er ist in starker Natriumphenolatlösung in Wasser löslich, fällt aber auf Zusatz von viel Wasser wieder aus. Beim Schütteln des Äthers mit Wasser löst sich ebenfalls etwas vom Äther. Der Siedepunkt ist zu 258,97° C. gefunden worden (bisher 246—254° angegeben), der Schmelzpunkt zu 26,9—27°. Phenyläther kristallisiert aus Alkohol in großen, dünnen, weißen Platten. Beim Abkühlen von selbst bildeten sich große prismatische Kristalle (hexagonale Prismen des monoklinen Systems offenbar). 0,6 g des Äthers verloren beim Erhitzen auf dem Uhrglase auf dem Wasserbade in 20 Min. beinahe 0,2 g. Eine kleine Menge verlor in einem offenen Becherglase bei Zimmertemperatur allmählich an Gewicht und war nach 6 Monaten fast ganz verschwunden. Beim Trocknen über Schwefelsäure verflüchtigt sich der feste Äther und schwärzt sich sehr. Das spezifische Gewicht des flüssigen Äthers im Pyknometer bei 20° war 1,0728 und von einer fest gewordenen Probe 1,1508 bei 10,75°. Der Äther ist von öliger Beschaffenheit. Zunächst ist er geschmacklos, nach wenigen Augenblicken verursacht er aber auf Zunge und Lippen ein brennendes Gefühl. Er verbrennt mit rauchender Flamme unter Freiwerden von viel Ruß. Sein Geruch ist der des Geraniums, in der Wärme aber deutlich süßlich. (Journ Amer. Chem. Soc. *1904.* **26**, 302.) *γ*

β-Methylzimtsäure.

Von G. Schroeter.

Die Darstellung der β-Methylzimtsäure gelang dem Verf. durch Kondensation von Acetophenon und Halogenessigsäureestern mittels Zinks oder Magnesiums; die bei weitem beste Ausbeute wurde erhalten bei Verwendung von Jodessigester und Magnesium in Benzollösung. Gemäß den Gleichungen:

1. $C_6H_5.CO.CH_3 + JMg.CH_2.CO_2C_2H_5 = C_6H_5.C(CH_3)<^{OMgJ}_{CH_2.CO_2C_2H_5}$

2. $C_6H_5.C(CH_3)<^{OH}_{CH_2.CO_2C_2H_5} = C_6H_5.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 + H_2O$

bildet sich der β-Methylzimtsäureäthylester, aus dem durch Verseifung mit alkoholisch-wässeriger Natronlauge und Fällen mit Salzsäure die rohe β-Methylzimtsäure erhalten wird, für die Schwefelkohlenstoff ein vorzügliches Reinigungsmittel ist. Die β-Methylzimtsäure oder β-Phenylkrotonsäure, $C_6H_5.C(CH_3):CH.COOH$, schmilzt konstant zwischen 97 und 98,8° und destilliert unter 11 mm Druck zwischen 166 und 168° ohne Rückstand; sie löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in eiskaltem Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Sie addiert Brom in Schwefelkohlenstofflösung ungefähr ebenso schnell wie Zimtsäure und entfärbt alsbald Permanganatlösung. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1090.) *β*

Zur Kenntnis des Camphens.

Von G. Wagner (†), St. Moycho und Fr. Zienkowski.

1. Bei der Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat erhielten die Verf. folgende fünf wohlcharakterisierte Verbindungen: an neutralen Produkten: Camphenylen $C_9H_{14}O$, Camphenglykol $C_{10}H_{18}O_2$ und eine bisher noch nicht bekannte und noch näher zu untersuchende Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, die rein aus Äther in prächtigen Tafeln vom Schmelzp. 169—170° kristallisiert; an sauren Produkten Camphencamphorsäure $C_{10}H_{18}O_4$ und Camphenylsäure $C_{10}H_{16}O_3$. 2. Bei der Behandlung des Camphens mit Kaliumpermanganat entzieht sich ein kleiner Teil der Oxydation, auch wenn diese bei 60° sehr lange fortgesetzt wird. Aus dem im Manganschlamme verbleibenden Produkt wurde der bis 160° siedende Teil zur Befreiung von anhaftendem Camphen mehrere Tage in Benzollösung mit wässerigem Kaliumpermanganat und in Eisessiglösung mit pulverisiertem Kaliumpermanganat geschüttelt; dann zeigt er nach kurzem Erwärmen über Natrium den Schmelzp. 67,5—67,8° und den Siedep. 152,8—153° bei 757,5 mm Druck. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und ist identisch mit dem Zyklen (nach Wagner). Es scheint also, als ob sich gleichzeitig mit dem Camphen durch Wasserentziehung mittels Zinkchlorids aus Isoborneol noch ein zweiter gesättigter Kohlenwasserstoff, das Zyklen, bildete, allerdings in sehr geringer Menge. 3. Die Grignardsche Reaktion mit Jodmethyl, Magnesium und Camphenilon verläuft quantitativ und führt zu einem neuen Alkohol, der bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 204—206° siedet, den Schmelzp. 117,5—118° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$ besitzt. Mit Phenylisocyanat liefert er ein Urethan, welches bei 127,5—128°, also 10 Grad tiefer als das Isobornylurethan schmilzt. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1032.) *β*

Über die Reduktion des Cineols.

Von H. Thoms und B. Molle.

Es gelang den Verf., Cineol mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber zu reduzieren, wobei sie zu einem neuen als Cineolen $C_{10}H_{18}$ bezeichneten Kohlenwasserstoff und zu einem polymerisierten Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})x$ gelangten. Das Cineolen ist optisch inaktiv, hat das spez. Gew. 0,824 bei 18° und siedet bei 165—167°. Es addiert kein Brom, sondern spaltet bei dem Versuche, solches anzulagern, Bromwasserstoff ab. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelang den Verf. die Anlagerung von Jodwasserstoff, und sie konnten so zu dem Alkohol $C_{10}H_{19}.OH$ kommen. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cineolen wurde α-2-Cymolsulfosäure $C_{10}H_{13}SO_3H$ erhalten. (Arch. Pharm. *1904.* **242**, 181.) *s*

Zur Kenntnis der Rhamnoside.

Von Ernst Schmidt.

Rhamnoside sind kohlenstoffreiche Pflanzenstoffe, welche bei der hydrolytischen Spaltung in kohlenstoffärmere Verbindungen und in Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (Isodulcit) zerfallen. Verf. hat verschiedene Rhamnoside, bezüglich deren die Angaben der Literatur schwankend bezw. unsicher sind, von neuem studiert. — Rutin, aus der Gartenraute, Ruta graveolens, hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$. Bei der hydrolytischen Spaltung entstehen Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$, Rhamnose $C_6H_{14}O_6$ und Glykose $C_6H_{12}O_6$:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

— Sophorin, aus den chinesischen Gelbbeeren, den Blütenknospen von Sophora japonica, isoliert, erwies sich als identisch mit Rutin. — Kappern-Rutin, gelb gefärbter Körper aus den Blütenknospen von Capparis spinosa, hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$ und liefert bei der hydrolytischen Spaltung gleichfalls Quercetin, Rhamnose und Glykose. Es zeigt nur beim Erhitzen einen kleinen Unterschied, indem es bereits bei 175° zusammensintert, Rutin aus Gartenraute erst bei 185°. — Robinin, aus den Blüten von Robinia pseudacacia, bildet feine, blaßgelbliche Nadeln, welche bei 190—192° zusammensintern und bei 195° schmelzen. Es hat die Zusammensetzung $C_{33}H_{40}O_{19}$ und wird bei der Hydrolyse gespalten in Robigenin, Rhamnose und Glykose. Der gelbe Farbstoff Robigenin entspricht lufttrocken der Formel $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$, bei 130° ist er wasserfrei. (Arch. Pharm. *1904.* **242**, 210.) *s*

Über einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl. (IV. Abhandlung über Amylalkohole.) Von W. Marckwald. Nach Experimentaluntersuchungen von B. v. Lenski und E. Hesse. Inhalt: Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. — Die Amylurethane. — Die Löslichkeit von Mischkristallen der Baryumamylsulfate. — Optisch aktive Valeriansäure. — *d*-Amyljodid und -bromid. — *d*-Methyläthylpropylmethan. — *d*-Amylamin. — Die Phenylcarbaminsäureamylester und die Schmelzpunkte ihrer Gemische. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1038.)

Zur Isomerie der Diazotate. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1084.)

Über das Isoamenylbenzol und -toluol. Von Franz Kunckell und Karl Arthur Stahel. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1087.)

Über Additionen am Systeme konjugierter Kohlenstoffbindungen. Von F. Willy Hinrichsen. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1121.)

Aromatische Propenverbindungen. IV. Mitteilung: Isoeugenoläthyläther. Von C. Hell und H. Bauer. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1128.)

Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylzyklopentans. Von D. Vorländer und Heinrich von Liebig. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1133.)

Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone. — Zur Kenntnis des *p*-Nitrodibenzoylmethans. Von Heinrich Wieland. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1142, 1148.)

Über die Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden. Von C. Liebermann und S. Lindenbaum. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1171.)

Synthese des 3-Oxyflavonols. Von St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1180.)

Über eine auffallende Labilität der Amidogruppe. Von A. Stohmann. (Pharm. Zentralh. *1904.* **45**, 295.)

Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers. Von H. Ihlder. (Ztschr. angew. Chem. *1904.* **17**, 523.)

Die Einwirkung von Brom auf 2,6-Dibrom-*p*-phenylendiamin. Von C. L. Jackson und D. F. Calhane. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 209.)

Die Addition von Säuresulfiden an Cinnamylidenmalonsäure. Von E. P. Kohler. (Amer. Chem. Journ. *1904.* **31**, 243.)

Über das Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens). Von N. Waliaschko. (Arch. Pharm. *1904.* **242**, 225.)

4. Analytische Chemie.

Die direkte Bestimmung des Kaliums in der Asche von Pflanzen.

Von Edward Murray East.

Zur Bereitung der Asche erwies sich folgende Methode als am raschesten und befriedigendsten: Die Probe (Futterstoffe, Düngemittel usw.) wurde mit einer 20-proz. Lösung von Ammoniumnitrat durchfeuchtet und auf einer heißen Platte getrocknet. Danach wurde sie in einer Muffel etwa 2 Std. bei sehr niedriger Hitze verascht. (Die Muffel hatte kaum einen Anstrich von Röte.) Das Ammoniumnitrat liefert eine genügende Menge Sauerstoff für die Verbrennung des Kohlenstoffs und bei einer Temperatur, die nicht hoch genug ist, um einen Verlust von Phosphor oder Alkalien eintreten zu lassen, aber es hinterläßt in einigen

Fällen Nitrate anstatt Carbonate und Chloride. Bei diese Methode spart man Zeit und Mühe, wenn man für jede Probe drei Bestimmungen nebeneinander gehen läßt, indem man eine Schale als Gegengewicht benutzt und 2—3 g abwägt. Den einen Teil bringt man in ein Wägefläschchen, das bei 104° getrocknet ist, und bestimmt darin den Stickstoff nach der Kjeldahlmethode. Die beiden anderen Teile bringt man in ungewogene Tiegel, verascht sie und benutzt sie zu den Bestimmungen des Phosphors und Kaliums. Die Kaliumbestimmung führt Verf. folgendermaßen aus: Die aus 2—3 g Substanz erhaltene Asche wird in ein Becherglas mit nur ein paar Tropfen Salzsäure gebracht und zum Sieden erhitzt. Zu der heißen Lösung gibt man bei 32° gesättigte Baryumhydroxydlösung in genügender Menge, um andere vorhandene Salze auszufällen. 3—5 ccm sind gewöhnlich genug. Man digeriert 1 Std., filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser aus. Man fällt das Baryum als Sulfat durch eine Natriumsulfatlösung, die der Baryumhydroxydlösung an Stärke äquivalent ist. Man digeriert nun 5 Std., filtriert und wäscht. In einer Platinschale dampft man auf etwa 25 ccm ein. Man gibt 1 oder 2 Tropfen Salzsäure und die berechnete Menge Chlorplatinsäure hinzu, um alle Alkalien in Chlorplatinate umzuwandeln, und verfährt wie nach der Lindo-Gladdingschen Methode für Düngemittel. Man bringt alles Doppelsalz auf das Filter nach dem ersten Zusatz von 10 ccm Ammoniumchloridlösung und wäscht 5 mal damit aus, danach mit Alkohol, trocknet und wäscht das Filter mit heißem Wasser wie gewöhnlich aus. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1904.* **26**, 297.) *γ*

Über eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilber.

Von Theodore William Richards und Sidney Kent Singer.

Die Versuche wurden durch Einhängen von Kupferdrahtspiralen (Drahtstärke 1,5 mm) in je 15 ccm quecksilberhaltiger Lösungen ausgeführt. Die Metalloberfläche war sorgfältig poliert und mit Alkali, Säure und Wasser nacheinander gereinigt worden. Spiraldraht gab bessere Resultate als Gaze. Als das Quecksilber auf dem Kupfer niedergeschlagen war, wurden die Spiralen mit Wasser und Alkohol gewaschen und in einem Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Wägen dieser amalgamierten Spiralen wurde im Wasserstoffstrome schwach geglüht und dann nochmals gewogen. Der Gewichtsverlust gab die Menge Quecksilber an. Quecksilbernitrate sind den Sulfaten vorzuziehen. Überschüssige Säure ist nicht ratsam. Über 350° verflüchtigt sich beim Erhitzen Kupfer mit. Am besten verwendet man zwei Kupferdrahtspiralen, die erste läßt man 4—5 Std. in der Lösung, die zweite 20 Std. Rotierende Spiralen dürften zu empfehlen sein. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1904.* **26**, 300.) *γ*

Die Trennung von Eisen und Chrom mittels geschmolzenen Kaliumnitrates.

Von F. Southerden.

Die Methode beruht auf der Oxydation des Chroms durch Kaliumnitrat und saures schwefelsaures Kalium. Anstatt mit saurem schwefelsaurem Kalium zu schmelzen und dann unter Temperaturerhöhung Kaliumnitrat hinzuzugeben, wird das Kaliumnitrat als Flußmittel verwendet und das saure schwefelsaure Kalium in kleiner Menge als Zersetzungsmittel hinzugegeben. Der die Hydroxyde des Eisens und Chroms enthaltende Niederschlag wird auf eine kleine Schale ausgebreitet und über der Bunsenflamme gedreht, bis er nahezu trocken ist. Dann bringt man ihn in ein trockenes Reagensrohr, gibt 1 oder 2 kleine Kristalle Kaliumnitrat hinzu und schmilzt vorsichtig über kleiner Flamme. Dann läßt man ein kleines Stück wasserfreies saures schwefelsaures Kalium hineinfallen und erhitzt weiter, bis sich reichlich braune Dämpfe entwickeln. Man läßt das Reagensrohr erkalten, gibt Wasser und Ammoniak bis zum Alkalischwerden hinzu. Die geschmolzene Masse löst sich leicht auf und hinterläßt das Eisen (und etwa vorhandenes Aluminium) als Oxyd oder Hydroxyd. Der Rückstand wird abfiltriert, in etwas konzentrierter Salzsäure aufgelöst und in gewöhnlicher Weise mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft. Zum Filtrat fügt man Silbernitrat, welches einen roten Niederschlag von Ag_2CrO_4 gibt. (Chem. News *1904.* **89**, 182.) *γ*

Bestimmung des Zinns im Weißblech.

Von Henri Angenot.

Verf. hat mit folgendem Verfahren zufriedenstellende Resultate erhalten: Man schneidet das Weißblech in Stücke von etwa 1 cm Seitenlänge und wägt 3—4 g ab. Die abgewogenen Stücke werden in einem kleinen Eisentiegel mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumsuperoxyd gemischt und dann bei geschlossenem Tiegel zuerst schwach, dann stärker erhitzt, bis das Superoxyd in vollem Fluß ist. Man erhitzt noch 10 Min. weiter, bis das Zinn vollständig von der Oberfläche der Blechstückchen verschwunden ist. Man läßt den Tiegel dann erkalten und stellt ihn in ein mit einem Uhrglase bedecktes Becherglas. Nun lüftet man das Uhrglas ein wenig und läßt an der Wand entlang ungefähr 100 ccm kaltes Wasser in das Gefäß fließen, so daß der Tiegelinhalt nicht berührt wird. Dann kippt man den Tiegel um. Sobald das Aufzischen vorüber ist, hebt man den Tiegel heraus und wäscht ihn aus. Man vereinigt den Inhalt des Becherglases und die Waschwässer in einem 250 ccm-Kolben, füllt nach völligem Erkalten bis zur Marke auf und rührt um. Dann filtriert man in ein trockenes Becherglas. Das Filtrat enthält das Zinn als Natriumstannat, während das zum Teil aus dem Tiegel, zum Teil aus dem analysierten Blech stammende Eisenoxyd auf dem Filter zurückbleibt. Von dem Filtrate gibt man 200 ccm in ein Becherglas und fügt verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) bis zur sauren Reaktion hinzu. Man erhitzt dann 5 Min. lang zum Sieden, läßt den Niederschlag von Zinnhydroxyd sich setzen, dekantiert durch ein Filter und wäscht den Niederschlag schließlich auf dem Filter mit kochendem Wasser aus, bis im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Nach dem Trocknen und Glühen wird das gebildete SnO_2 gewogen, das Gewicht, mit 1,25 multipliziert, ergibt die der angewandten Substanz entsprechende Menge SnO_2, aus der man das Zinn durch Rechnung erhält. — Enthält das Zinn — was bisweilen vorkommt — Blei, so ist das Verfahren etwas abzuändern. (Ztschr. angew. Chem. *1904.* **17**, 521.) *β*

Über den Nachweis des Albumins im Harn.

Von Em. Dufau.

Neben der Hellerschen Probe ist zur Bestätigung gemäß früheren Ausführungen des Verf. eine zweite erforderlich. Als solche ist die Kochprobe geeignet, doch muß der unter Umständen schädliche Einfluß überschüssiger Säure vermieden werden. Da diese nur den Ausfall von Phosphaten hindern soll, so benutzt Verf., nachdem er sich von der sauren Reaktion der Harne überzeugt hat, an Stelle von Säure einen Zusatz von $^1/_{10}$ ccm Citratlösung, welche 250 g Natriumcitrat und 50 g 90-proz. Alkohol in 1 l enthält. (Les nouv. remèdes *1904.* **20**, 158.) *sp*

Mitteilungen über rasche Bodenanalysen. Von Vincent Edwards. (Chem. News *1904.* **89**, 183.)

Glycerinbestimmung in Fetten. Von R. Fanto. (Ztschr. angew. Chem. *1904.* **17**, 420.)

Über Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren. Von H. Lüdert. (Ztschr. angew. Chem. *1904.* **17**, 422.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Borsäure in Nahrungsmitteln.

Von Joh. Prescher.

Die eingehende Prüfung der verschiedensten Verfahren führte den Verf. zu den folgenden Ergebnissen. Für die praktischen Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers kommen nur die Verfahren von Joergensen, Partheil und Hebebrand in Frage, wobei dem Joergensenschen der Vorzug gebührt, weil es keinen Apparat beansprucht, wie er bei Partheil-Rose notwendig ist. — Für gerichtliche Fälle hat das Partheilsche Verfahren den Vorzug, daß die vorhandene Borsäure rein vorgelegt werden kann. Hebebrands kolorimetrischer Nachweis erfordert reichlich Beobachtung zur richtigen kolorimetrischen Schätzung. Das Goochsche Verfahren liefert bei der wissenschaftlichen Untersuchung anorganischer Stoffe außerordentlich genaue Werte; für Nahrungsmittelanalysen ist es zu umständlich. (Arch. Pharm. *1904.* **242**, 194.) *s*

Eine neue Methode zur Bestimmung des Kokosfettes in der Butter.

Von E. Polenske.

Das Verfahren des Verf. beruht auf der titrimetrischen Bestimmung der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren, welche zu der Meißlschen Zahl von reiner Butter in bestimmter Beziehung stehen. Gearbeitet wird in folgender Weise: 5 g klares Butterfett verseift man in einem 300 ccm-Kolben von Jenaer Glas mit 2 ccm Natronlauge (1 : 1) und 20 g Glycerin, löst die Seife in 90 ccm ausgekochtem Wasser und destilliert nach Zusatz von 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm H_2SO_4 : 1000 ccm) und einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers 110 ccm innerhalb 19—21 Min. ab. Die Kugel des bei der Destillation verwendeten Kugelaufsatzes soll einen Durchmesser von 37 mm haben, während der lichte Durchmesser des unter einem stumpfen Winkel geneigten Glasrohransatzes 10 mm und der Abstand vom oberen Ende der Kugel bis zur Biegung des Glasrohres 120 mm betragen soll. Der untere Glasrohransatz hat noch seitlich eine Öffnung. Sobald 110 ccm überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Vorlage durch einen Meßzylinder ersetzt. Die Vorlage bringt man 10 Min. lang in Wasser von 15°, wobei sich die 110 ccm-Marke einige cm unter der Oberfläche des Kühlwassers befinden muß. Nach etwa 5 Min. langer Kühlung wird der Kolbenhals mehrmals im Wasser in der Weise bewegt, daß die auf dem Destillate schwimmenden Fettsäuren an die Wandung des Halses gelangen. Bestehen diese Säuren nach beendigter Kühlung aus klaren Öltropfen, so enthält die Butter Kokosfett. Jetzt wird das Destillat gemischt, durch ein fest anliegendes Filter abfiltriert und in bekannter Weise titriert. Das Filter wäscht man dreimal mit je 15 ccm Wasser, welche schon zum Ausspülen des Kühlrohres, des Meßzylinders und des 110 ccm-Kölbchens benutzt wurden, und hierauf dreimal in gleicher Weise mit je 15 ccm neutralem 90-proz. Alkohol

aus. Die in dem Alkohol gelösten Fettsäuren werden mit $\frac{n}{10}$-Alkali titriert. Die hierbei verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$-Alkali, welche bei reiner Butter 1,5—3,0 ccm, bei Kokosfett 16,8—17,8 ccm betragen, bezeichnet Verf. als „neue Butterzahl". Durch Zusatz von Kokosfett wird die Meißlsche Zahl einer Butter erniedrigt, die „neue Butterzahl" dagegen erhöht, und zwar entspricht einem Zusatze von 1 Proz. Kokosfett eine Erhöhung von etwa 0,1 ccm. Um nach vorstehender Arbeitsweise eine Butter beurteilen zu können, hat Verf. nachstehende Tabelle aufgestellt, in welcher die einander entsprechenden Meißlschen Zahlen und neue Butterzahlen angeführt sind:

Meißlsche Zahlen	Neue Butterzahlen	Höchst zulässige neue Butterzahlen
20—21	1,3—1,4	1,9
24—25	1,7—1,8	2,3
26—27	1,9—2,0	2,5
28—29	2,2—2,5	3,0
29—30	2,5—3,0	3,5

Man hat also die ermittelte Meißlsche Zahl mit der gleichen Meißlschen Zahl der Tabelle zu vergleichen und zu sehen, ob die gefundene neue Butterzahl höher ist als die entsprechende Zahl der Tabelle. Jede Erhöhung um 0,1 entspricht einem Zusatze von 1 Proz. Kokosfett. Ranzige und talgige Butter sind von obiger Untersuchung auszuschließen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1904.* **7**, 273.) *st*

Schmelzbutter.

Von A. Kalantar.

Die Schmelzbutter hat den großen Vorzug, daß sie selbst im Sommer einen weiten Transport verträgt und lange in gewöhnlichen Kellern aufbewahrt werden kann. Der angenehme Geschmack und das spezifische Butteraroma ist einer guten Schmelzbutter eigen, daher ist ihre Anwendung zu vielen Zwecken sehr bequem. Ihre Fabrikation ist in vielen Fällen vorteilhafter als die der Butter aus frischer Sahne. An eine Schmelzbutter muß die Anforderung gestellt werden, daß sie einen angenehmen frischen Geruch und Geschmack hat, keinen nach Fett, der nur entsteht, wenn die Butter überhitzt ist, sie soll ferner eine feste, ganz gleichmäßige körnige Struktur haben, und es dürfen sich keine flüssigen Anteile von den körnigen abtrennen. Je frischer die angewandte Butter war, desto besser fällt natürlich auch die Schmelzbutter aus. Auf den Geschmack und die Konsistenz der Schmelzbutter ist die Temperatur, bei welcher die Butter geschmolzen wurde, von bestimmendem Einfluß. Ist letztere zu niedrig gewesen, so trennt sich das Wasser nicht genügend ab, und die Eiweißkörper koagulieren nicht genügend, auch werden die enthaltenen Mikroben nicht abgetötet. Ist die Temperatur zu hoch gewesen, so bekommt die Schmelzbutter den erwähnten Fettgeschmack, und es trennen sich nach dem Erkalten feste und flüssige Anteile. Die Art des Schmelzens richtet sich nach der Größe der Fabrikation. In großen Schmelzereien wird die Butter in besonders konstruierten Öfen in Kesseln geschmolzen. Anfangs sammelt sich am Boden Wasser, bei etwa 50° tritt an der Oberfläche ein Schaum auf, der abgeschöpft werden muß. Bei weiterem Erhitzen beginnt das Wasser stark zu verdampfen, das Caseïn gerinnt, setzt sich zu Boden und beginnt allmählich gelb bis fast schwarz zu werden. Sobald eine Bräunung eintritt, muß die Operation beendet werden. Um ein Überhitzen zu vermeiden, werden auch Kessel mit Doppelmantel oder Doppelboden benutzt, in denen Wasser kocht. (Westnik shirow. weschtsch. *1904.* **5**, 41.) *a*

Vereinfachte Methode zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl.

Zum schnellen Nachweise von Mutterkorn sind vorgeschlagen worden die Methoden von Wittstein und Sinin. Erstere besteht darin, daß 3—5 g Mehl mit 5—6 ccm starker Natronlauge im Reagensglase gemischt und wohlverschlossen stehen gelassen werden. Bei $^1/_2$ Proz. Mutterkorngehalt im Mehl soll nach $^1/_2$ Std., beim Erwärmen noch schneller, der Geruch nach Trimethylamin auftreten. Es muß jedoch bemerkt werden, daß dieser Geruch auch bei reinem Mehl auftreten kann, besonders wenn es bereits etwas zersetzt ist, daher gibt diese Reaktion nur einen Verdacht auf Mutterkorn. Die Reaktion von Sinin besteht darin, daß 4—5 g Mehl mit 12—15 ccm Alkohol unter Zusatz von 10—15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt werden. Nach 5—30 Min. soll die klare Lösung rosa sein und nach Zusatz von Alkali violett gefärbt werden. Es können noch 0,2 Proz. Mutterkorn erkannt werden. Fällt diese Probe positiv aus, so ist der Nachweis des Mutterkorns stets auf mikroskopischem Wege am besten. (Farmazeft *1904.* **13**, 7.) *a*

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Studien über die nitrifizierenden Mikroben. II. Mitteilung.

Von E. Boullanger und L. Massol.

Ebenso wie in Gegenwart von Magnesiumcarbonat erfolgt die Nitrifikation des Ammoniumsulfates durch das Nitritferment bei Anwesenheit der Carbonate von Calcium, Baryum, Strontium, Zink, Blei, Nickel, Mangan, Kupfer, Eisen, Wismut usw. Ein gewisser Unterschied zeigt sich in der Wirkung bei den verschiedenen Säuren, die in Form der Ammoniumsalze anwesend sind. Vollständige Nitrifikation trat ein bei den Salzen der Arsen-, Salpeter-, salpetrigen, Bor-, Kohlen-, Phosphor-, Schwefel-, schwefligen und unterschwefligen Säure, denen der Brom-, Chlor-, Fluor- und Schwefelwasserstoffsäure, sowie der Essig-, Ameisen-, Milch-, Äpfel-, Bernstein-, Wein- und Harnsäure. Nur unvollständig ist sie bei dem Arsenit, Jodid, Citrat und Oxalat. Hydroxylaminchlorhydrat wird nicht angegriffen. Bei einigen der erstgenannten Salze kann die Konzentration bis zu 6 und selbst 10 g für 1 l gesteigert werden, ohne daß die Wirkung des Nitritfermentes beeinträchtigt wird. Auch für die Oxydationswirkung des Nitratfermentes scheint die Base, an welche die salpetrige Säure gebunden ist, ohne Einfluß. Bei der Einwirkung des Nitritfermentes zeigt sich ein Inkubationsstadium von 6 Tagen, dann tritt plötzlich Nitrit auf, dessen Vermehrung nunmehr in regelmäßiger Weise weitergeht. Das Nitratferment zeigt nur eine 48-stünd. Inkubationszeit, aber dann erst langsame, allmählich stärker werdende Zunahme der Nitrate. Die Oxydationsenergie des von den Verf. benutzten Fermentes ist wesentlich größer als die von Winogradski angegebene. — Nach den bisherigen Versuchen, deren Richtigkeit die Verf. bestätigen, findet zwischen Nitrit- und Nitratbildner keine eigentliche Symbiose statt, sondern dieser tritt erst in Wirksamkeit, wenn fast alles Ammoniak durch jenen umgewandelt ist. Dies erklärte sich aus einer schädigenden Wirkung des Ammoniaks gegenüber dem Nitratbildner. Eine wahre Symbiose kann aber, ebenso wie in der Natur, auch künstlich bewirkt werden, wenn man auch größere Mengen Ammoniumsulfat zu einer Lösung zufügt, in welcher bereits Nitrifikation stattgefunden hat, die Nitratbildner also bereits reichlich entwickelt sind, oder wenn man die Fermente in die Kulturflüssigkeit sehr reichlich einsät und für gute Durchlüftung sorgt. Es zeigte sich, daß die schädliche Wirkung des Ammoniaks sich wesentlich auf die Vermehrung des Nitratbildners erstreckt, während sein Oxydationsvermögen bis zu einem Gehalte von 2 g Ammoniak für 1 l nicht sehr erheblich beeinträchtigt wird. Über die Wirkung des Nitratbildners auf Nitrit in Gegenwart großer Ammoniakmengen soll demnächst weiter berichtet werden. (Ann. de l'Inst. Pasteur *1904.* **18**, 181.) *sp*

Wirkung der Metalle in kolloidalem Zustande und der künstlichen Oxydasen auf die Entwickelung der Infektionskrankheiten.

Von Albert Robin und G. Bardet.

Von Trillat, sowie von Lumière und Chevrotier ist festgestellt worden, daß kolloidale Metalle und künstliche Oxydasen (Metallsalze in Gegenwart von Kolloiden) oxydierend wirken, und daß diese Wirkung durch dieselben Mittel aufgehoben wird, welche gewisse fermentative Vorgänge hindern. Die Verf. haben auf Grund dieser Analogie nach Bredigs Verfahren hergestellte kolloidale Lösungen von Gold, Palladium, Silber und Platin, künstliche Oxydasen aus Kupfer und Mangan, pflanzliche Oxydasen und verschiedene Heilsera bei verschiedenen Infektionskrankheiten injiziert. Alle diese Agentien bewirkten, wie die Harnuntersuchung zeigte, eine starke Vermehrung der Oxydation innerhalb des befallenen Organismus, womit anscheinend eine Beschleunigung des Heilungsvorganges verbunden war. Am stärksten war die Wirkung der kolloidalen Metalle. (Les nouv. remèdes *1904.* **20**, 145.) *sp*

Über das Schicksal des Bleies im Organismus, nebst Bemerkungen über die Therapie des Saturnismus und über die Vermeidung der Bleigefahr.

Von F. Blum.

Die Versuche wurden durch Fütterung von Hasen mit gelben Rüben vorgenommen, welche zuvor mit einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Bleiverbindung in Berührung gebracht und von dem nur locker anhaftenden Überschuß befreit worden waren. Es ergab sich, daß für die Giftigkeit nicht die Wasserlöslichkeit, sondern die Angreifbarkeit gegenüber den Säften des Organismus maßgebend ist. Bleiweiß, Bleioxyd und Bleijodid wirken ganz ähnlich wie Bleiacetat, während Schwefelblei ungiftig ist. Im Harn fand sich niemals Blei, bei Anwendung des Jodids aber eine nicht unbeträchtliche Menge Jod. Künstliche Zerlegungsversuche zeigten, daß bei Gegenwart von Eiweißverbindungen selbst schwefelsaures Blei vom Magensaft angegriffen wird. Daraus ergibt sich die Unbrauchbarkeit der früher bei Bleivergiftung benutzten Schwefelsäurebehandlung. Aber auch die noch übliche Behandlung mit Jodalkali entbehrt der Begründung. Schon der oben angeführte Harnbefund zeigt, daß Jodblei im Organismus zerlegt wird, und es ließ sich nachweisen, daß es das gesamte Jod verliert und als basisches Bleicarbonat im Organismus abgelagert wird. Aus den Depots erfolgt dann eine ständige Abscheidung in alle Teile des Verdauungskanals, von da aus wieder teilweise Resorption in gelöster Form. (Wiener med. Wochenschr. *1904.* **54**, 537.) *sp*

Über das Vorkommen von freien Aminosäuren (Leucin, Tyrosin, Lysin) im Blute bei akuter Leberatrophie.

Von C. Neuberg und P. Fr. Richter.

Es wurden aus 345 ccm des Blutes mit Sicherheit isoliert 0,787 g Tyrosin, 1,102 g Leucin, 0,240 g Lysin. Ein proteolytisches Ferment war nicht nachweisbar. Als Ursache nehmen die Verf. einerseits Zerfall von Muskelfleisch, vielleicht auch Resorption aus dem Darm infolge

Funktionsstörung der Darmschleimhaut an, andererseits verzögerte Ausscheidung infolge gleichzeitig bestehender Nierenaffektion, wofür der erhöhte Blutgefrierpunkt spricht. (D. med. Wochenschr. *1904*. **30**, 499.) *sp*

Über makroskopischen Nachweis der Leukocytose.

Von C. Hirsch und E. Stadler.

Nachdem J. Müller die Eigenschaft der Leukocyten, mit Alkalien eine gallertartige Masse zu bilden, zum Eiternachweis im Harn benutzt hat, versuchten die Verf., ob das Blut bei Leukocytose eine ähnliche Reaktion zeigte. Sie entnahmen dem Ohrläppchen eines Leukämischen mittels der Pipette des Sahlischen Hämoglobinometers 20 ccm Blut und mischten diese Menge mit 5 ccm 0,9-proz. Kochsalzlösung im Reagensglase. Setzten die Verf. nun tropfenweise Kalilauge zu, so wurde die Flüssigkeit deutlich gallertig. Es kam beim Schütteln zur Bildung großer Luftblasen in der außerordentlich viskösen Flüssigkeit, die nur sehr langsam aufstiegen. Bei weiterem Zusatz von Kalilauge oder bei längerem Stehenlassen verlor sich diese Eigenschaft nur sehr langsam. In einer Reihe von Fällen mit entzündlicher Leukocytose zeigte sich dasselbe Phänomen, wenn auch schwächer ausgesprochen und von kürzerer Dauer. Einer praktischen Verwendung dieser Probe steht aber die Tatsache entgegen, daß auch normales Blut mit 8000—10000 Leukocyten im Kubikmillimeter, in gleicher Weise mit 0,9-proz. Kochsalzlösung verdünnt, auf Zusatz von Kalilauge, wenngleich nur sehr flüchtig, einen visköseren Charakter annimmt. Hohe Leukocytenwerte freilich, wie wir sie bei der Leukämie finden, werden durch den Grad der nach Kalilaugezusatz auftretenden Viskosität leicht makroskopisch festzustellen sein. Hierbei ist die Gelatinierung eine enorme. (Ztschr. physiol. Chem. *1904*. **41**, 125.) *ω*

Gibt es ein biologisches Differenzierungsverfahren für Menschen- und Tierblut mittels der Präzipitine?

Von A. Wassermann.

Verf. weist nach, daß es mittels der biologischen Methode nicht möglich ist, das Blut verschiedener Spezies als solches zu differenzieren, sondern nur das darin enthaltene Eiweiß als vom Menschen oder einer bestimmten Tierart herstammend zu erweisen. Es handelt sich also nur, worauf zur Vermeidung folgenschwerer Irrtümer besonders hingewiesen wird, um ein Differenzierungsverfahren für Eiweiß, und dieses ist zuerst vom Verf., nicht von Uhlenhuth in die Praxis eingeführt worden. (D. med. Wochenschr. *1904*. **30**, 417.) *sp*

Neuere Versuche und Untersuchungen mit dem Fleischsafte „Puro“.

Von Josef Winterberg.

Puro hat sich in Stoffwechselversuchen bei Gesunden wie in der Krankendiät als hervorragendes Nährpräparat erwiesen. Daneben hat es mit dem Fleischextrakte gemeinsam die tonisierende, appetiterregende Komponente, aber nicht wie jener in zu großer, unter Umständen für Herz und Magen ungünstiger Menge. Es vermag den Stickstoffbedarf des menschlichen Organismus auch ohne sonstige Nahrungsaufnahme fast vollständig zu decken. (Allgem. med. Zentralztg. *1904*. **73**, 295.) *sp*

Die Biedert-Seltersche Buttermilchkonserve.

Von Erwin Kobrak.

Die Konserve ergab in 12 Fällen ebenso gute Resultate, wie sie von frischer Buttermilch erwartet werden konnten. Das Präparat schien gleichmäßig gut hergestellt und bedingte niemals Darmstörungen. (D. med. Wochenschr. *1904*. **30**, 509.) *sp*

Salit (von Heyden). Ein neuer Salicylsäureester für die Inkorporierung durch die Haut.

Von Paul Müller.

Salit ist der Borneolester der Salicylsäure, $C_{16}H_{17}O.CO.C_6H_4.OH$, eine ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Glycerin, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Äther und in Ölen. Durch Alkalien, sowie nach Einverleibung in den Organismus wird es in die Komponenten gespalten. Zur Anwendung gelangt es im Gemische mit gleichen Mengen Olivenöl (Salitum solutum) in derselben Weise wie Mesotan, soll ebenso gut wie dieses wirken, dabei schwächer riechen und die Haut weniger reizen. Nur sehr selten tritt ein leichtes, stark juckendes Ekzem im Gefolge der Salitbehandlung auf. (Münchener medizin. Wochenschr. *1904*. **51**, 665.) *sp*

Purgatin, ein Abführmittel.

Von A. G. Strelkow.

Purgatin ist bekanntlich Trioxydiacetylanthrachinon, welches den Magen unzersetzt passiert und sich erst im Dünndarm zu Trioxyanthrachinon zersetzt. Die Resultate einer klinischen Untersuchung werden dahin zusammengefaßt, daß das Purgatin abführende Wirkung wenn auch keine starke, hat, geschmacklos ist und relativ wenig dünne Ausleerungen gibt. Doch sollen seine Unzulänglichkeiten größer sein und hauptsächlich darin bestehen, daß Schmerzen beim Harnlassen und im Leibe, Übelkeit und Erbrechen, nachfolgende Durchfälle und Appetitlosigkeit auftreten. Da der Stuhl gewöhnlich unzureichend ist, müssen größere Dosen gegeben werden, wodurch die unangenehmen Nebenwirkungen wachsen. Auch gewöhnt man sich an das Purgatin schnell, so daß die Dosierung eine ungleiche wird, und die hervorzurufende Wirkung tritt langsam ein. Der Harn wird beim Gebrauch von Purgatin gefärbt, und auf der Wäsche hinterbleiben schwer zu entfernende Flecken. Verf. kommt zu dem Schlusse, daß das Purgatin kein zu empfehlendes Abführmittel sei. (Russki Wratsch *1904*. **3**, 321.) *a*

Experimentelle Beiträge zur Theorie der Immunität. Von Carl Bruck. (Ztschr. Hygiene *1904*. **46**, 176.)

Über Beeinflussung der Agglutinierbarkeit von Bakterien, insbesondere von Typhusbazillen. Von F. Kirstein. (Ztschr. Hygiene *1904*. **46**, 229.)

Über Milchzucker vergärende Sproßpilze. Von Berthold Heinze und Erich Cohn. (Ztschr. Hygiene *1904*. **46**, 286.)

Über den physiologischen Jodgehalt der Zelle. Von J. Justus. (Virchows Arch. *1904*. **176**, 1.)

Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung des Harnes, Blutes usw. mit schneeförmiger Kohlensäure als Kältespender. Von F. Schlagintweit. (Münchener mediz. Wochenschr. *1904*. **51**, 616.)

Über die Natur der Kristalle in ikterischen Fäces. Von Tokuye Kimura. (Münchener mediz. Wochenschr. *1904*. **51**, 653.)

Gibt es eine physiologische Albuminurie? Von A. Oswald. (Münch. mediz. Wochenschr. *1904*. **51**, 654.)

Über Anwendung und Wirkung des Adrenalins am Krankenbett. Von Bruno Voigt. (Münchener mediz. Wochenschr. *1904*. **51**, 662.)

Über den Einfluß des Stoffwechsels auf die Produktion der Antikörper. Von Paul Th. Müller. (Wiener klin. Wochenschr. *1904*. **17**, 300.)

Apocynum cannabinum als Herzmittel und Diuretikum. Von J. Pawinski. (Les nouv. remèdes *1904*. **20**, 121.)

Farbentherapeutische Versuche bei Trypanosomenerkrankung. Von P. Ehrlich und K. Shiga. (Berl. klin. Wochenschr. *1904*. **41**, 329, 362.)

Über die Konstitution des Tetanolysins. Von Hans Sachs. (Berl. klin. Wochenschr. *1904*. **41**, 413.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ein Vergleich des Bakteriengehaltes von Käse, der bei verschiedenen Temperaturen behandelt ist.

Von F. C. Harrison und W. T. Connell.

Aus zahlreichen Einzeluntersuchungen an kanadischem Cheddarkäse aus zwei verschiedenen Faktoreien ergeben sich die folgenden Schlüsse: 1. Der Bakteriengehalt ist meist am höchsten nach einem Tage, gelegentlich findet sich aber auch ein Maximum am 2.—5. Tage. 2. Dann findet allmähliche und ständige Abnahme der Bakterienzahl statt. 3. Diese Abnahme erfolgt langsamer und gleichmäßiger in kalt gehaltenen Räumen als in gewöhnlichen. Dem entspricht ein besseres Aroma. 4. Milchsäurebazillen sind praktisch die einzigen Bakterien in normalem Käse während des Reifungsprozesses. Sie nehmen aber auch während des Prozesses ständig ab, und da die Veränderungen erst nach einiger Zeit sich offenbaren, müssen sie durch die Produkte der früheren Tätigkeit der Bazillen beeinflußt werden. 5. Die Milchsäurebazillen nehmen mit der Zeit nicht nur an Zahl ab, sondern sie büßen auch ihr Säureproduktionsvermögen ein. Dieser Umstand im Verein mit der Tatsache, daß ihr rapidester Abfall in den gewöhnlichen Räumen eintritt, erklärt das Auftreten anderer Bakterien in solchen. 6. Das Aroma des Käses hängt hauptsächlich von der Art der Caseïngerinnung ab; der wesentlichste Faktor in der Kontrolle der verschiedenen Bedingungen ist die Temperatur. 7. Gasbildende, verdauende oder indifferente Bakterienarten fanden sich fast in allen untersuchten Käsen: sie waren aber stets an Zahl unbedeutend und starben bald ab. 8. Unerwünschte Bakterienarten scheinen bei 40° F. (= 4,4° C.) nicht zu wachsen. 9. Solche Arten rufen zuweilen fehlerhaftes Aroma hervor, besonders scheint dies von Proteus zu gelten. (Zentralbl. Bakteriol. *1904*. [II] **11**, 637.) *sp*

Über die Bakterien, welche sich im Dunkeln mit Kohlensäure als Kohlenstoffquelle ernähren können.

Von M. W. Beijerinck.

Verf. hat früher[10]) im Gegensatze zu Winogradski die während der Nitrifikation zuweilen zu beobachtende Anhäufung von organischer Substanz auf die Tätigkeit eines Bacillus oligocarbophilus zurückgeführt, der sich mit den Kohlenstoffverbindungen der Laboratoriumsluft ernährt. Natanssohn hat dann im Meere Bakterien nachgewiesen, welche durch Oxydation von Schwefelwasserstoff oder Thiosulfat Kohlensäure reduzieren und so ihre Körpersubstanz aufbauen. Noch leichter läßt sich diese vom Verf. bestätigte Thatsache für Süßwasserformen nachweisen. Hier zeigt sich ferner eine ähnliche Erscheinung als Denitrifikationsvorgang mit freiem Schwefel als Energiequelle und schließlich eine analoge Spaltung des Ammoniumrhodanates, ebenfalls mit Bildung von freiem Schwefel. Die betreffenden Bakterien fanden sich in Grabenwasser und werden als Thiobacillus thioparus bezw. Thiobacillus denitrificans bezeichnet. (Zentralbl. Bakteriol. *1904*. [II] **11**, 593.) *sp*

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1903*. **27**, 60.

Versuche über die Einwirkung des Trimethylxanthins auf das Bacterium typhi und coli.

Von Emil Roth.

Es stellte sich heraus, daß ein gewisser Zusatz von Coffeïn zum Nährboden unter bestimmten Bedingungen die Entwickelung und sogar die Lebensfähigkeit des Colibazillus vollständig hemmt, während Typhus dadurch gar nicht oder nur wenig beeinträchtigt wird, so daß eine Anreicherung des letzteren ermöglicht wird. Am geeignetsten zeigte sich Fleischwasserpeptonbouillon, nach Weise bereitet und mit $^3/_8$ der zur völligen Phenolphthaleïnneutralität erforderlichen Menge $\frac{n}{1}$-Sodalösung abgestumpft, dann mit 80—100 Proz. 1-proz. Coffeïnlösung versetzt. (Arch. Hyg. *1904.* **49**, 199.) *sp*

Weiteres über den Nachweis von Typhusbazillen.

Von M. Ficker und W. Hoffmann.

Das Rothsche Coffeïnanreicherungsverfahren *(s. vorstehendes Referat)* wurde mit dem Kristallviolettverfahren behufs Unterdrückung fremder Keime kombiniert. Unter gewissen Bedingungen, die eingehend angegeben werden, eignet es sich dann zum Nachweise der Typhusbazillen in den Fäces und auch in Wasser, falls dieses nicht stark mit Fäkalien verunreinigt ist. Bemerkenswert ist, daß eine ganze Anzahl dem Coffeïn chemisch nahestehender Substanzen erfolglos als Ersatz des Coffeïns versucht wurden. (Arch. Hyg. *1904.* **49**, 229.) *sp*

Einige bakteriologische Untersuchungen beim Erysipel.

Von Paul Krause.

An den Schuppen, welche bei der Rekonvaleszenz akuter Exantheme auftreten, fand Verf. niemals Streptokokken, weder mikroskopisch, noch kulturell, noch durch Tierversuche. Der Harn war stets steril bei Erysipelkranken mit fieberhafter Albuminurie, enthielt in einem von 2 Fällen mit gleichzeitiger hämorrhagischer Nephritis Streptokokken. Im Blute fanden sich solche bei leichten und mittelschweren Fällen von Gesichtserysipel schon während des ersten Krankheitstages nicht, ebensowenig in der Blasenwand und im klaren serösen Blaseninhalt bei Erysipelas bullosum. In der Luft der Erysipelbaracke wurden Streptokokken wiederholt nachgewiesen. (Zentralbl. Bakteriol. *1904.* [I] **35**, 723.) *sp*

Über einige in Kamerun auf Theobroma cacao beobachtete Pilze. Von O. Appel und H. F. Strunk. (Zentralbl. Bakteriol. *1904.* [II] **11**, 551, 632.)

Eine einfache elektrische Heizung für Brutkasten. Von A. Peter. (Zentralbl. Bakteriol. *1904.* [II] **11**, 686.)

Der Durchgang des Wutvirus durch die Filter. II. Mitteilung. Von B. Remlinger. (Ann. de l'Institut Pasteur *1904.* **18**, 150.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Untersuchungen über baltischen Bernstein (Succinit) und andere fossile bernsteinähnliche Harze.

Von Otto Olshausen und Friedrich Rathgen.

Die Verf. haben Schmelzpunktsbestimmungen verschiedener Sorten von Bernstein ausgeführt und erkannt, daß in den Fällen, wo bestimmte Zahlenangaben von Helm vorlagen, diese durchweg zu niedrig waren. Der geringste Fehler, beim Bukowina-Schraufit, erreichte immer noch den Betrag von 28°, beim Rumänit war er schon größer, machte beim Gedanit mindestens 50° aus und beim Apenninenbernstein mehr als 60°. Hierdurch wird der Wert der Schmelzpunktsbestimmungen für die Erkennung der wichtigsten fossilen einschlägigen Harze leider bedeutend herabgesetzt. Für Succinit haben die Verf. folgende korrigierte Schmelzpunkte erhalten: a) Offenes Substanzrohr: 362 bis 365 + 8,5 = 372°; 379,5 + 4,8 = 384,3°; b) geschlossenes Substanzrohr: 357,5 + 8,0 = 365,5°; 371,5 + 2,0 = 373,5°; 372,5 + 5,0 = 377,5°. Die höchsten Zahlen, 384,3 und 377,5°, wurden erhalten bei schneller Temperatursteigerung, die niedrigeren, 365,5, 372, 373,5°, bei langsamem Vorgehen. (Nach einges. Sonderabdr. aus der Ztschr. f. Ethnologie *1904*, 153.) *c*

Die Nickelerzvorkommen an der sächsisch-böhmischen Grenze.

Von B. Neumann.

An der sächsisch-böhmischen Grenze, welche an die Oberlausitz stößt, ging bisher nur Bergbau auf Braunkohle um. Am Schweiderich bei Schluckenau war früher auf Kupfer gebaut worden, später wurde entdeckt, daß die Erze des aufgelassenen Stollens nickelhaltig seien. 1897 kam der Abbau auf Nickel dort in Gang, wurde aber wieder eingestellt. Das Erz ist ein nickelreicher Magnetkies, der an einen Diabasgang, welcher den Lausitzer Granit durchbrochen hat, gebunden ist. Im Herbst 1900 wurden dann in Sohland an der Spree ebenfalls nickelhaltige Magnetkiese gefunden. Das erzführende Gestein ist hier ein spinell- und biotitreicher Olivinproterobas von gabbroartigem Habitus. In dem 10 m mächtigen Diabasgange stehen 2 Schächte. Der eiserne Hut, in der Hauptsache aus Brauneisenstein mit ziemlich viel Malachit bestehend, weist Kupfergehalte bis 35 Proz. auf. In den derben Erzen findet sich Kupferkies eingesprengt. Mit zunehmender Tiefe geht der Kupfergehalt der Erze herunter, dagegen nimmt der Nickelgehalt zu. In derben Magnetkiesstücken wurden bis zu 10 Proz. Kupfer und 13,6 Proz. Nickel nachgewiesen. Der große Durchnitt der Erze zeigt folgenden Gehalt: 2,60 Proz. Kupfer, 5,05 Proz. Nickel, 0,15 Proz. Kobalt, 50,30 Proz. Eisen, 0,17 Proz. Mangan, 35,63 Proz. Schwefel, 0,45 Proz. Kalk, 5,39 Proz. unlöslichen Rückstand. Gelegentlich kam eine kupferkiesreiche Partie vor, die neben 0,22 Proz. Nickel 1,83 Proz. Kobalt enthielt. Die beiden Nickelvorkommen ähneln in vielen Beziehungen den für die Nickelweltproduktion so wichtigen kanadischen Nickellagern. Verf. gibt zum Vergleiche die Metallgehalte der nickelhaltigen Magnetkiese anderer Vorkommen und einzelner Gruben in Kanada. Die beiden neuen Vorkommen sind im Durchschnitte wesentlich nickelreicher. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1904.* **63**, 177.) *u*

12. Technologie.

Zur Richtigstellung.

Von Fr. Fichter.

Bezugnehmend auf eine Ausführung W. Wills in seinem Vortrage: „Die Fortschritte der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie“[11]) bemerkt Verf., daß die in der Sammlung der chemischen Anstalt im Bernoullianum in Basel aufbewahrten drei Proben von Schönbeinscher Schießbaumwolle aus dem Jahre 1846 bis heute ihre volle Kraft bewahrt haben und bei ungeschickter Berührung explodieren und treffen. (D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 1074.) *β*

Zur Kenntnis des Gerbstoffgehaltes der Gerste, des Malzes und ungehopfter Würzen.

Von Albert Reichard.

Über den Sitz des Gerbstoffs im Gersten- und Malzkorn, über die Löslichkeitsverhältnisse der Gerbstoffverbindung, sowie über das Vorkommen und Verhalten derselben im Brauereibetriebe hat Verf. eingehende Untersuchungen ausgeführt, deren Resultate sich in folgender Weise zusammenfassen lassen: Der Hauptsitz des Gerbstoffs im reifen Gerstenkorn ist allem Anscheine nach die Samenhaut; jedenfalls ist der hier sitzende Gerbstoff in erster Linie bei der Bierbereitungstechnik beteiligt. Die Gerbstoffverbindung der Gerste ist löslich in heißem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten größtenteils wieder abgeschieden wird, sowie in Alkohol. Der bei der Gerstenkeimung sich bildende Alkohol befördert die spätere Löslichmachung der Gerbstoffverbindung in Wasser, so daß jene auch in gelöster Form in die Würze übergehen kann, während sie außerdem noch in emulgierter Form, sowie in feinst suspendierter und schließlich in gröberer körniger oder flockiger Form darin enthalten ist. Letztere beide Formen verursachen Trübung. Außerdem haben die ersteren Formen das Bestreben, überall auf Unterlagen Sedimente von feinster und fest haftender Beschaffenheit zu bilden, wodurch sie zur Grundlage des „Biersteins“ werden. Auch die Hefezelle bleibt von dieser Sedimentbildung nicht verschont, insbesondere im ruhenden Zustande. Ihre Fähigkeit, Alkohol zu bilden, hält ihre Membran rein und diffusionsfähig. Milchsäure ruft in ungehopften Würzen einen dem in Rede stehenden Körper ähnlichen Niederschlag hervor, der aber in Alkohol unlöslich ist. Man kann daraus eine die Hefezelle schädigende Wirkung der Milchsäure produzierenden Bakterien ableiten. (Ztschr. ges. Brauw. *1904.* **27**, 229.) *ρ*

Unbestimmbare Verluste der Rübenzuckerfabriken.

Von Mügge.

Angesichts der völlig unbewiesenen und ganz erstaunlichen Behauptungen von Steffen hat obige Frage wieder vermehrte Wichtigkeit erhalten. Zunächst stellt Verf. fest, daß bei guter Zerkleinerung der Schnitzel und genauer Ausführung der Analyse die üblichen Methoden sämtlich richtige und fast identische Resultate liefern. Den so bestimmten Zucker wird man, bei normalen Rüben und normaler Arbeit, bis auf höchstens 0,8 Proz. in den Fabrikationsprodukten wiederfinden; verloren gehen etwa 0,35 Proz. in den Schnitten, 0,05 Proz. im Ablaufwasser, 0,2 Proz. im Scheideschlamm, zusammen 0,6 Proz., also ist der unbestimmbare Verlust 0,2 Proz., und nicht 1,5—2 Proz., wie Steffen behauptet. Selbst bei Verarbeitung abnormer Rüben, z. B. aus Moor- und Niederungsböden, steigt der analytisch nicht belegbare Verlust höchstens auf 0,6 Proz. Seine Quellen sind teils mechanischer Art, teils chemischer, und unter letzteren können unter Umständen Gärungs- und Enzym-Wirkungen eine Rolle spielen; Abhilfsmittel sind größte Reinlichkeit, gründliches Waschen der Rüben, rasche und heiße Diffusionsarbeit, gründliche Scheidung mit genügendem Kalk, schnelle Verkochung mit ausreichender Alkalität bis in die letzten Produkte. (D. Zuckerind. *1904.* **28**, 697.) *λ*

Nachprodukten-Verarbeitung.

Von Ehrhardt.

Verf. gibt einen Rückblick auf sein Verfahren des Rührens mit komprimierter Luft, erörtert dessen Nutzen und bespricht die Ursache der anfangs eingetretenen Mißerfolge, die rein konstruktiver Natur waren. (D. Zuckerind. *1904.* **29**, 745.) *λ*

Zentrifugen mit Wasserantrieb. Von Gaudillon. (Sucr. indigène *1904.* **63**, 491.)

[11]) D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 291.

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