

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 18. Juni 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 49.)

No. 15. 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.

Extraktionsapparat mit Quecksilberschluß.

Von O. v. Czadek.

Um die Verwendung von Kork und Glasschliff zu umgehen, hat Verf. Kühler, Extraktionsapparat und Wägekölbchen mittels zweier Quecksilberschlüsse verbunden. Der Kolben trägt am oberen Ende des Halses eine abstehende, nach unten geschlossene Muffe, die zur Aufnahme der Verschlussflüssigkeit dient. Das untere Ende des Extraktionsapparates ist glockenförmig erweitert und in seinen Dimensionen so gehalten, daß es zwischen den Kolbenhals und die Muffe eingeschoben werden kann. In derselben Weise wird die Verbindung zwischen dem oberen Ende des Extraktionsapparates und dem Kühler hergestellt. Da bei dieser Art des Verschlusses ein Spielraum von 1–2 mm zwischen den 3 in Betracht kommenden Zylinderflächen nicht von Belang ist, wird die Herstellung des Apparates nicht wesentlich erschwert, und es wird dadurch dessen Preis nur unbedeutend erhöht. Die Befestigung des Extraktionsapparates und des Kolbens kann durch Stativklammern oder besonders bei Extraktionsbatterien durch Bajonett- oder Feder-schluß hergestellt werden, oder es kann der ganze Apparat samt Kolben durch einen im Wasserbade befindlichen beweglichen Doppelboden getragen werden. Zur leichteren Füllung und Entleerung des Kolbenschlusses hat Verf. nach dem Prinzip des Schusterschen Tropfgläschens einen Glasbehälter herstellen lassen, der das Zurück-gießen des Quecksilbers sehr erleichtert. (Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 443.)

Legierungen von Kupfer und Arsen.

Von Arthur J. Hiorns.

Ein Zusatz von Arsen erniedrigt den Schmelzpunkt des Kupfers gleichmäßig bis zu 14 Proz., von da ab fällt die Erstarrungskurve steil ab und erreicht den tiefsten Punkt bei 685°. Die Legierung enthält dann 19,2 Proz. Arsen, sie entspricht der Formel Cu_5As . Die Legierung mit 22 Proz. erstarrt bei 708°, dann steigt die Temperatur langsam an, bis sie mit 28,34 Proz. 747° erreicht. Die Zusammen-setzung entspricht dann der Formel Cu_3As . Bei 810° erstarrt eine Legierung Cu_5As_2 mit 32,2 Proz. Arsen. Über diesen Punkt hinaus fällt die Temperatur wieder, erreicht den tiefsten Punkt mit 35 Proz., steigt dann wieder und erreicht den zweiten Höhepunkt bei 740° mit 37,24 Proz. Arsen, was der Formel Cu_2As entspricht. Dann sinkt die Kurve wieder auf 702°, wobei die Legierung 41 Proz. Arsen enthält, was praktisch die Grenze der direkten Verbindung von Kupfer und Arsen ist. Verf. setzt dann noch auseinander, wie das mikrophotographische Bild ganz deutlich den Zusammenhang mit den Höhepunkten oder Tief-ständen der Schmelzpunkte erkennen läßt. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 714.)

Über die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin.

Von W. Nernst.

Verf. wendet sich gegen den Versuch von Arrhenius und Madsen, aus dem Gesetz der chemischen Massenwirkung auf Gleichgewichte zu schließen, die sich zwischen Toxin und Antitoxin herstellen sollen. Nachdem er gezeigt hat, daß das Gleichgewicht einer Mischung von Toxin und Antitoxin nur ein „falsches“ sein kann, weist er weiter nach, daß die Rechnungen von Arrhenius lediglich zu Interpolationsformeln führen. Schließlich spricht er seine eigene, durch Versuche noch zu prüfende Ansicht dahin aus, daß der primäre Prozeß der beiden Kolloide Toxin und Antitoxin in einer Adsorption besteht, indem die kleineren Toxin-molekeln sich an die größeren Molekeln des Antitoxins anlagern, daß dann aber eine allmähliche Veränderung sich abspielt, wohl in ähnlicher Weise, wie nach der Adsorption eines Farbstoffs seitens der Faser ersterer eine Umwandlung erfährt, durch die er in einen unlöslichen Zustand übergeht. Die Geschwindigkeit einer solchen Umlagerung aber wird bei Messungen der allmählichen Abnahme der Toxizität von Gemischen aus Toxin und Antitoxin bestimmt. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 377.)

Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran.

Von J. Šebor.

Die Versuche hatten die Aufsuchung der Abhängigkeit der Diffusions-geschwindigkeit des Wassers vom osmotischen Druck bei halbdurch-lässiger Membran zum Gegenstande. Obwohl die mitgeteilten Ergebnisse der zu diesem Zwecke angewandten Methode nach des Verf. eigener Aus-sage einen Anspruch auf große Genauigkeit nicht machen können, so glaubt er doch, daraus schließen zu dürfen, daß das Wasser durch die halbdurchlässige Membran mit einer Geschwindigkeit diffundiert, die dem osmotischen Druck der gelösten Substanz nahezu proportional ist, daß also die Möglichkeit vorhanden wäre, aus der Diffusionsgeschwindig-keit den osmotischen Druck und die Molekülgröße der gelösten Sub-stanz vergleichsweise zu bestimmen, endlich daß die Diffusionsgeschwindig-keit des Wassers mit der Temperatur wahrscheinlich in dem Maße zu-nimmt, wie der Zerfall der Molekülkomplexe des Wassers fortschreitet. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 347.)

Zur Kennzeichnung der Flamme. Von Nic. Teclu. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 359.)

Über die spezifische Potentialisierung und die Konzentration der Energie. Von E. Solvay. (Rev. génér. chim. pure et appliq. 1904. 7, 229.)

Über die Verteilung und die Spektren von Metaldämpfen in elek-trischen Funken. Von Hugh Ramage. (Chem. News 1904. 89, 253.)

Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke. Von Ernst Erdmann. (Ztschr. angew. Chem. 1904. 17, 620.)

Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. Von R. Abegg. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 330.)

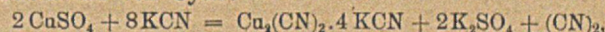
Über die Geschwindigkeiten der Ionen in Ammoniaklösungen. Von E. C. Franklin und H. P. Cady. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 499.)

2. Anorganische Chemie.

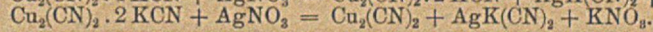
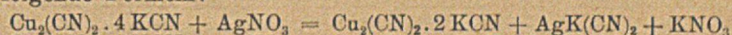
Die Chemie der Kupfercyanide.

Von Walter R. Virgoe.

P. Treadwell und C. von Girsewald haben gefunden, daß Kupfer mit Cyankalium zu einer Verbindung der Formel $\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{CN})_6$ zusammentritt, und daß die Verbindungen $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ und $\text{KCu}(\text{CN})_2$ nur auf Annahme beruhen. Verf. ist bei früheren Untersuchungen auch zu der Formel $\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{CN})_6$ gekommen, er behauptet aber im Gegensatz zu den obengenannten Autoren, daß auch das Salz $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ tat-sächlich existiert, allerdings nicht in Gegenwart freien Cyankaliums. Er studierte die Verhältnisse gelegentlich der Untersuchung über die Kupfertitration mit Cyankalium. Dabei verbrauchte er 4,0 Gew.-T. Cyankalium auf 1 T. Kupfer bei Benutzung eines Indikators (Kalium-jodid), 3,07 ohne Indikator. J. E. Clennell fand unabhängig 3,5 T. bzw. 2,5 T. Die Abweichung der Resultate Clennells erklärt Verf. durch Entweichen von Cyan:



wenn nicht freies Alkali zugegeben ist, aber auch in diesem Falle ist ein Teil nicht titrierbar: $(\text{CN})_2 + 2\text{KOH} = \text{KCN} + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$. Zur Erklärung, warum man einmal 3, dann 4 T. Cyankalium bei der Titration (je nach Zusatz von Indikator oder nicht) verbraucht, gibt er folgende Formeln:



Bei Cyankaliumüberschuß bildet sich also das Salz $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, bei Zusatz von nur soviel KCN, daß der gelbe Niederschlag sich wieder löst, das Salz $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$. Das erstere Salz ist ein Lösungsmittel für Gold und Silber, das andere nicht. Verf. vermutet auch, daß von Zink zwei Salze: $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ und $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}$ existieren. Er behauptet auch noch, daß eine Verbindung der beiden Kupfersalze in der Form $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ in Lösung vorkomme. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 795.)

Ruthenium. V. Die Chloride. (Fortsetzung.) Von J. L. Howe. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 543.)

3. Organische Chemie.

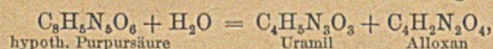
Über die Harnsäuregruppe.

Von Oscar Piloty.

I. Über die Konstitution des Murexides und einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate.

Mitbearbeitet von Karl Finckh.

Die von Beilstein ermittelte Zusammensetzung des Murexides $C_8H_5N_3O_6$ wurde bestätigt gefunden durch erneute Analysen zweifellos reinen Murexides. Dagegen konnte mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden, daß das Alloxantin die ihm zuerteilte Formel nicht besitzt, und daß die Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin, soweit sie zu Murexid führt, nicht als ein Ersatz von Sauerstoff durch die Imidgruppe aufgefaßt werden kann. Ferner beweist der Verlauf des Experimentes, welches den Zerfall des Murexides durch Säuren zum Gegenstande hat, daß man diesem Zerfall nicht die von Beilstein aufgestellte Gleichung:



zu Grunde legen kann. So fallen sehr wichtige Stützen für die für das Murexid aufgestellte Konstitutionsformel

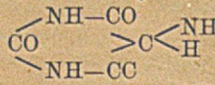
fort, und die Frage nach der Konstitution des Murexides ist nach wie vor eine offene. Die bisherige Formulierung des Murexides ist aber

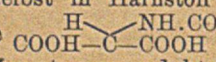
vor allen Dingen deshalb eine sehr unbefriedigende, weil sie in keiner Weise die Ursache der intensiven Färbung der Murexidsalze erkennen läßt. — Von dem leicht zugänglichen Alloxantin aus gelangt man auf einfache Weise zu beliebigen Quantitäten reinen Murexides nach folgender Methode: In einer Schale werden 25 g Ammoniumacetat in 100 ccm Wasser gelöst und auf 70° erwärmt. Das Ammoniumacetat meist etwas sauer reagiert, so neutralisiert man mit verdünntem Ammoniak, bis die Flüssigkeit in der Wärme ganz schwach nach Ammoniak riecht. Dazu fügt man 15 ccm gewöhnliches 10-proz. Ammoniak, das zuvor vollständig mit Kohlensäure gesättigt wurde. Andererseits löst man 5 g Alloxantin in 200 ccm siedendem Wasser und gießt die etwa 80° heiße Lösung unter kräftigem Umrühren in die Lösung der Ammoniumsalze. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbt sich das Gemisch tief violett, und das Murexid kristallisiert sofort in kleinen Kristallen, die sich als schwere Masse zu Boden setzen, während auf der Flüssigkeit sich größere, grün reflektierende Kristalle zeigen. Sobald die Lösung nur noch schwach gefärbt ist, wird das Murexid abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Das Filtrat bleibt noch einige Zeit klar, später setzt es etwas Uramil ab. Die Ausbeute an Murexid beträgt bis zu 80 Proz. der Theorie. — Als gemeinsames Resultat zeigen alle Versuche, daß gegen die Bildung substituierter Murexide offenbar ein großer Widerstand besteht, und daß stets eine tief eingreifende Reaktion zur Bildung von gewöhnlichem Murexid führt.

II. Über das Uramil.

Mitbearbeitet von Carl Finckh.

Das von Liebig und Wöhler entdeckte Uramil, dem Baeyer die Konstitutionsformel

gegeben hat, bildet sich beim Kochen von thionur-  saurem Ammonium mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_4H_5N_3O_6S \cdot (NH_4)_2 + H_2O =$

$C_4H_5N_3O_3 + (NH_4)_2SO_4$. Es bildet sich ferner neben Alloxan beim Kochen einer Lösung von Alloxantin mit Salmiak. Endlich bildet sich Uramil, wie die Verf. fanden, auf sehr einfache Weise, wenn man trockenes dialursäures Ammonium im geschlossenen Rohre erhitzt. Es wird dabei intramolekular 1 Mol. Wasser abgespalten: $C_4H_5N_3O_4 \cdot NH_3 = C_4H_5N_3O_3 + H_2O$. Durch Auflösen des bräunlich gefärbten Reaktionsproduktes in Natronlauge und Wiederausfällen mittels Mineralsäuren kann das Uramil gereinigt werden. Bei der Einwirkung von Alkalien auf Uramil entstehen zunächst Salze des Uramils, die dann weiterhin bei längerer Einwirkung von überschüssigem Alkali in sehr interessanter Weise gespalten werden. In erster Linie entstehen Harnstoff und Amidomalonsäure. Der Spaltung in diese beiden Körper läuft eine zweite Reaktion parallel. Ein Teil des abgespaltenen Harnstoffs reagiert mit unverändertem Uramil und bildet Pseudoharnsäure. Endlich spaltet aber das Alkali diese selbst in Harnstoff und in die bisher unbekannte Carbamidomalonsäure  Liebig und Wöhler bezeichnen eines der Zersetzungsprodukte des Uramils durch verdünnte Schwefelsäure als Uramilsäure; diese ist aber in der Tat nichts anderes als saures hydurilsäures Ammonium. Die Verf. haben ferner das 7-Acetyluramil dargestellt, die Oxydation von Uramil mittels Kaliumpermanganates ausgeführt, die Konstitution der Thionursäure zu

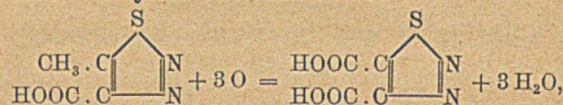
festgestellt und dabei aus Alloxan und Dimethylaminsulfid das Alloxandimethylaminsulfid erhalten, ein Zwischenstadium in der Bildung der Thionursäure aus Alloxan. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 22, 71.) δ

Über 1,2,3-Thiodiazole.

Von Ludwig Wolff.

Zur besseren Charakterisierung der Thiodiazole, welche bisher durch einige Ketone¹⁾ von der Formel:

vertreten waren, hat Verf. nach der für monozyklische Diazoanhydride anscheinend allgemein geltenden Reaktion (Überführung der Diazoanhydride durch Ammoniumsulfhydrat in Thiodiazole) das Thiodiazol selbst, einige seiner Homologen und Carbonsäuren dargestellt. Als Ausgangsmaterial dienten die Diazoanhydride des Acetessigesters und Benzoylessigesters, welche in die α -Methylthiodiazolcarbonsäure und α -Phenylthiodiazolcarbonsäure umgewandelt werden. Die Thiodiazoldicarbonensäure konnte sowohl durch Oxydation der α -Methylthiodiazolcarbonsäure

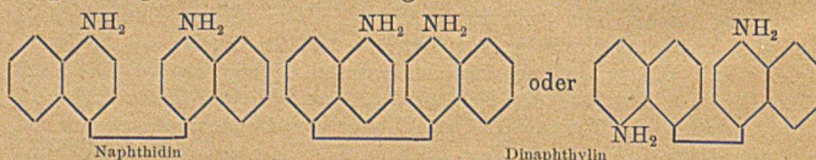


wie auch direkt aus dem Diazoanhydrid des Oxalessigsäureesters mittels Ammoniumsulfhydrates erhalten werden. Die Thiodiazolderivate sind viel beständiger als die Diazoanhydride. Bezüglich der Beständigkeit gegen alkalische Lösungen zeigen sie graduelle Unterschiede; Seitenketten erhöhen die Widerstandsfähigkeit des Ringes. Das Thiodiazol und seine Homologen sind außerordentlich schwache, neutral reagierende Basen; sie geben mit Chlorwasserstoff bei Ausschluß des Wassers kristallinische Salze, welche durch Wasser sehr leicht in die Komponenten zerlegt werden. Die Basen geben mit Quecksilberchlorid oder Silbernitrat kristallinische Doppelverbindungen und werden auch aus verdünnten Lösungen mittels Goldchlorids in Form gelber, in Nadeln kristallisierender Salze gefällt, welche nach dem Typus $R \cdot C_2HN_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$ oder $R \cdot C_2HN_2S \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt sind. Die Thiodiazole verbinden sich bei erhöhter Temperatur mit Jodmethyl zu Jodmethylaten; letztere werden durch Natronlauge zersetzt und liefern bei der Behandlung mit Silberoxyd sehr stark alkalisch reagierende, leider nicht isolierbare Basen, welche durch Salzsäure in die Chlormethylate umgewandelt werden. Der experimentelle Teil ist von L. Wolff, H. Kopitzsch und A. Hall bearbeitet worden und behandelt I. Thiodiazolcarbonsäuren und II. Thiodiazolbasen. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 333, 1.) δ

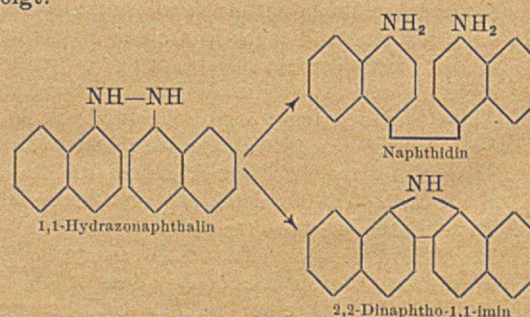
Zur Kenntnis der Dinaphthocarbazole.

Von V. Veselý.

Nietzki und Goll²⁾ erhielten beim Behandeln von 1,1-Hydrazonaphthalin mit Salzsäure zwei verschiedene Diamine. Das eine Diaminodinaphthyl, das dem Benzidin in vieler Hinsicht analog ist, belegen die Verf. mit dem Namen „Naphthidin“, das andere, welches beim Kochen mit Säuren Ammoniak abspaltet und in ein Dinaphthocarbazol übergeht, mit dem Namen Dinaphthylin. Indem sie die Aminogruppe beider Diamine durch Wasserstoff austauschten, erhielten sie in beiden Fällen das 1,1-Dinaphthyl. Infolgedessen schrieben Nietzki und Goll diesen Körpern folgende Zusammensetzung zu:



Verf. erhielt durch Reduktion von 1,1-Dinitrodinaphthyl mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung ein Dinaphthocarbazol, welches in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Dinaphthocarbazol von Nietzki und Goll (aus Dinaphthylin) entsprach. Daraus folgert Verf., daß bei der Behandlung des 1,1-Hydrazonaphthalins mit Mineralsäuren ähnlich wie bei 2,2-Hydrazonaphthalin³⁾ eine Naphthidinuimlagerung stattfindet. Da in diesem Falle sowohl die para-, wie auch die ortho-Stellung zur Hydrazogruppe frei ist, erhält man zwei verschiedene Körper, in denen die Naphthalinreste teils in der 2-, teils in der 4-Stellung zu den entstandenen Amingruppen gebunden sind. Die Reaktion verläuft dann, wie folgt:



1) Lieb. Ann. Chem. 1903. 325, 129, 169.

2) D. chem. Ges. Ber. 1885. 18, 3252.

3) J. Meisenheimer und K. Witte, D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 4153.

Verf. beschreibt außerdem folgende Körper: 2-Chlor-1-nitronaphthalin entsteht aus dem entsprechenden Nitronaphthylamin durch Ersatz der NH_2 -Gruppe mit Chlor. Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt $95,5^\circ$, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton. 2-Brom-1-nitronaphthalin, gelbe Nadeln aus Alkohol mit rötlichem Metallglanze, Schmp. $102-103^\circ$. 1,1-Dinitro-2,2-dinaphthyl, weiße, seidenglanzende Nadeln, Schmp. 216° , sehr schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, außer in Toluol und Nitrobenzol. (Vestnik král. spol. nauk. 1904, 7.)

Über die Destillation von Kolophonium mit Zinkstaub.

Von C. Stiepel.

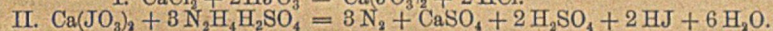
Verf. berichtet zunächst über ähnliche Versuche, welche Ciamician⁴⁾ anstellte. Dieser bediente sich jedoch außer weit größerer Mengen Zinkstaubes einer anderen Apparatanordnung und erhielt daher wohl aus diesem Grunde andere Resultate, als vorliegende Arbeit ergab. Bei dieser wurde dem geschmolzenen Kolophoniumansatz allmählich die zur Neutralisation der Harzsäuren nötige Menge Zinkstaub (etwa 10 Proz.) zugesetzt und die Destillation sodann in einer kleinen gußeisernen Destillierblase vorgenommen. Der Verlauf der Destillation wie auch die erhaltenen Produkte entsprachen denen der gewöhnlichen Harzdestillation, jedoch mit dem Unterschiede, daß das Rohprodukt fast säurefrei war, mithin die Zersetzung der Harzsäuren eine wesentlich vollkommene ist. Den Rückstand in der Blase bildete eine von kleinen Zinkkügelchen durchsetzte kohlige Masse. Je geringer bei weiteren Versuchen der Zinkstaubzusatz bemessen wurde, um so mehr nahm der Säuregehalt der Destillate wieder zu. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904, 31, 262.)

4. Analytische Chemie.

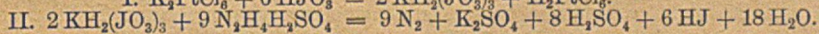
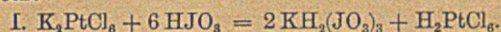
Gasometrische Bestimmungsmethode des Calciums, Baryums, Strontiums und Kaliums; eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Kupfers.

Von E. Riegler.

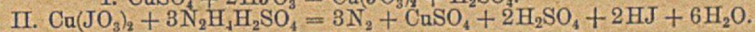
Versetzt man die wässrige Lösung eines Calciumsalzes mit Jodsäure, so scheidet sich Calciumjodat, das in verdünntem Alkohol unlöslich ist, ab. Hydrazinsulfat wird durch Calciumjodat unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt:



Aus dem Volumen des erhaltenen Stickstoffs kann das Calciumoxyd berechnet werden, und zwar entspricht 1 mg Stickstoff 0,664 mg Calciumoxyd. Bei der Ausführung versetzt man 10 ccm der zu untersuchenden Calciumsalzlösung, welche höchstens 0,075 g CaO entsprechen darf, mit 1 g Jodsäure, erhitzt die Mischung bis zum Sieden und läßt sie hierauf abkühlen. Die erkaltete Flüssigkeit wird 1—2 Min. lang kräftig geschüttelt und nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen abfiltriert. Zum Auswaschen des Calciumjodates verwendet man 50—60 ccm einer aus gleichen Teilen 95-proz. Alkohol und Wasser bestehenden Mischung. Nachdem das Filterchen mit dem Calciumjodatniederschlag zwischen Filtrierpapier abgepreßt ist, um den Alkohol so weit wie möglich zu entfernen, bringt man es in das innere Zylinderchen des Entwicklungsgefäßes des schon früher beschriebenen Apparates⁵⁾, während die äußere Abteilung mit 50 ccm einer 2-proz. Hydrazinsulfatlösung beschickt wird. Den Apparat bereitet man jetzt in bekannter Weise zur Bestimmung vor, schüttelt hierauf das Entwicklungsgefäß kräftig durch und liest nach entsprechender Kühlung das Stickstoffvolumen ab. Nach obigem Verfahren können auch Baryum und Strontium, sowie Mangan quantitativ bestimmt werden. Hierbei entspricht 1 mg Stickstoff = 1,821 mg BaO, bezw. 1,23 mg SrO, bezw. 0,844 mg MnO. Auch das Kalium kann gasvolumetrisch ermittelt werden, denn Kaliumplatinchlorid bildet mit Jodsäure Kaliumtrijodat, welcher Körper Hydrazinsulfat unter Entbindung von Stickstoff zersetzt:



1 mg Stickstoff entspricht hiernach 1,922 mg K_2PtCl_6 bezw. 0,3726 mg K_2O . Die Ausführung der Bestimmung geschieht fast in derselben Weise, wie oben beschrieben ist, nur werden zu der mit Jodsäure versetzten und zum Sieden erhitzten Lösung des Kaliumplatinchlorids 30 ccm 95—96-proz. Alkohol hinzugefügt. Zum Auswaschen des Kaliumtrijodates verwendet man 50—60 ccm 95-proz. Alkohol. Liegt ein reines Kaliumsalz zur Untersuchung vor, so ist die Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid nicht nötig. Kupfersalzlösungen setzen sich mit Jodsäure zu Kupferjodat, das in Alkohol unlöslich ist, um; schüttelt man dieses mit einer Hydrazinsulfatlösung zusammen, so wird der Stickstoff des letzteren frei.



Die Kupfermenge ergibt sich durch Multiplikation der ermittelten mg

⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1878, 11, 269.

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903, 27, 21.

Stickstoff mit 0,755. Für eine Bestimmung darf die betreffende Lösung höchstens 0,08 g Cu enthalten. Das Kupferjodat $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ kann nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure auch als solches gewogen werden. (Ztschr. anal. Chem. 1904, 43, 205.) st

Die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussidreaktion.

Von C. Reichard.

Nach den Versuchen des Verf. ist man unter Verwendung möglichst gesättigter Lösungen von Natriumnitroprussid imstande, noch 0,000018 g Schwefelwasserstoff als Gas oder in Form von Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsulfid nachzuweisen. Wird die Lösung des Sulfides in Kapillarröhren aufgesaugt, so gelingt der Nachweis von Schwefelwasserstoff noch in einer 10 mal geringeren Menge. Da Natronlauge die Natriumnitroprussidreaktion verhindert, bezw. vernichtet, so müssen nur Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeiten, bei denen zum Nachweise des Körpers eine Konzentration durch Eindampfen erforderlich ist, zur Neutralisation mit Ammoniak, aber nicht mit Natronlauge versetzt werden. Alkalische Lösungen sind zu neutralisieren und zu verdünnen. Bei der Natriumnitroprussidreaktion treten nur die in Form von Schwefelwasserstoff vorhandenen, d. h. die an Basen gebundenen Schwefelatome in Reaktion, während in Polysulfiden die Schwefelatome, welche nicht an die Base gebunden sind, ganz außer Betracht kommen. (Ztschr. anal. Chem. 1904, 43, 222.) st

Die Untersuchung und Kalkulation der Seifen und seifenhaltigen Präparate mittels des Seifenanalysators nach Dr. C. Stiepel.

Nach Besprechung der für die Technik bisher vorgeschlagenen Methoden der Bestimmung der Fettsäuren in Seifen und Seifenpräparaten beschreibt Verf. zunächst einen von ihm zu gleichem Zwecke konstruierten Apparat, bestehend aus einem Stativ, aus einem Kolben mit innerem Einsatzrohr und aus einem auf den Kolben eingeschlifften zylindrischen Glasrohr mit Ösen zum Aufhängen. Nach dem Zersetzen der Seife im Kolben wird die Fettsäure gewaschen und in den oberen Zylinder gedrückt, in welchem sie nach dem Erkalten zur Wägung kommt. Außer einer ausführlichen Beschreibung der Arbeitsweise enthält die Arbeit Winke für eine richtige Probenahme und eine Reihe von Berechnungen, die erhaltenen Resultate zum Zwecke der Betriebskontrolle in den Seifenfabriken nutzbringend verwerten zu können. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904, 31, 279.) p

Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl.

Von H. Kühl.

Verf. hat die verschiedenen Modifikationen obigen Verfahrens kritisch geprüft. Er empfiehlt als beste die von Röttger⁶⁾ veröffentlichte. (Pharm. Ztg. 1904, 49, 492.) s

Die quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen.

Von J. Milbauer und V. Stanek.

Das Verfahren der Verf. gründet sich darauf, daß in einer Mischung von Ammonium- bzw. Aminalsalzen mit Pyridinsalzen Natriumbicarbonat das Ammoniak und die Amine in Carbonate überführt, während Pyridin frei wird und mit Äther ausgeschüttelt werden kann. Die Titration der ätherischen Pyridinlösung gelingt unter Verwendung von Patentblau V. N. als Indikator. Weder die gebildeten Ammoniumsalze, noch die Natriumsalze werden vom Äther aufgenommen. Handelt es sich um die Bestimmung der Pyridinbasen im Ammoniak, so verdünnt man 100—200 ccm des Untersuchungsmaterials mit der gleichen Menge Wasser und trägt die Mischung in verdünnte, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzte Schwefelsäure ein. Die stark saure Lösung wird fast bis zur Trockene eingedampft, in einen Scheidetrichter gebracht, mit einer genügenden Menge Natriumbicarbonatlösung versetzt und dreimal je 10—15 Min. lang mit Äther ausgeschüttelt. Die filtrierte ätherische Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Patentblaulösung und schüttelt sie mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure kräftig durch. Nachdem Chlornatrium im Überschuß hinzugesetzt ist, wird die Säure mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge (bis zum Eintritt der blauen Farbe) zurücktitriert. Sollen in Ammoniumsalzen Pyridinbasen bestimmt werden, so versetzt man 50—100 g der fein gepulverten Probe mit 25—30 ccm Wasser, fügt eine genügende Menge Natriumbicarbonat hinzu und arbeitet in der beschriebenen Weise weiter. Um in Salzen sehr geringe Mengen von Pyridin nachzuweisen bezw. zu bestimmen, wird eine größere Menge derselben mit heißem Alkohol extrahiert. Den Alkohol destilliert man nach vorhergegangenem Ansäuern ab und ermittelt die Pyridinbasen im Destillationsrückstande. (Ztschr. anal. Chem. 1904, 43, 215.) st

Über eine klinische Methode zur quantitativen Bestimmung des Gallenfarbstoffes im Harn.

Von Jac. Bouma.

Man mischt 10 ccm sauer reagierenden frischen klaren Harn (nötigenfalls mit Essigsäure angesäuert) mit 2 ccm 20-proz. Chlorcalciumlösung, stumpft die saure Reaktion durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak bis

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1892, 16, 1837.

zur nahezu neutralen ab und zentrifugiert den entstandenen Niederschlag ab. Die abgegossene klare Flüssigkeit kann nach Schlesingers Verfahren auf Urobilin untersucht werden. Der Niederschlag wird mit destilliertem Wasser aufgeschwemmt, nochmals zentrifugiert, dann mit 5 ccm eines Reagens aufgenommen, das aus 1 Vol. einer Lösung von 1,5 g festem Eisenchlorid in 1 l Salzsäure (spez. Gew. 1,15) und 4 Vol. absolutem Alkohol besteht. Sobald dann der Farbenton den der zu benutzenden Vergleichslösungen (Biliverdin) erreicht hat, wird er mit diesen, die aus normalem Harn mit 10–100 mg reinem Bilirubin in 1 l hergestellt sind, bezüglich der Farbentiefe verglichen. Ein geringerer Gehalt als 10 mg kann als Spur bezeichnet werden. Gibt der zu untersuchende Harn eine stärkere Färbung als die Vergleichslösung mit 100 mg, so ist er für einen neuen Versuch entsprechend zu verdünnen, und zwar mit normalem Harn, nicht mit Wasser, weil sonst der Gehalt an Phosphaten für die Fällungsreaktion zu gering wird. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 881.) *sp*

Schwefelbestimmungen in Kautschukwaren⁷⁾.

Von Paul Alexander.

Im Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschuk-, Guttapercha- und Balata-Industrie für das Jahr 1903⁸⁾ hatte W. Esch darauf hingewiesen, daß die vom Verf. veröffentlichten Analysentabellen über regenerierten Kautschuk des Handels⁹⁾ unglaublich hohe Vulkanisationskoeffizienten ergäben. Verf. erklärt, daß er durch die inkorrekte Bezeichnung „gebundener Schwefel“ für den Schwefelgehalt der von Faktis, Ölen usw. befreiten Proben einen Irrtum hervorgerufen habe. Die von W. Esch¹⁰⁾ angeführten Bedenken gegen die Cariussche Schwefelbestimmungsmethode bei Gummiprüben kann Verf. nicht teilen. Sodann referiert Verf. über das Schwefelsäuretitrationsverfahren von Pennock und Morton¹¹⁾, das auf der Fällung der Schwefelsäure als Sulfat mittels titrierter Baryumchromat-Salzsäure und jodometrischer Bestimmung der in Freiheit gesetzten Chromsäure beruht, und über die Schwefelbestimmungsmethode von Pontio¹²⁾, die in der Verwendung eines Mangansuperoxyd-Soda-Gemisches statt des Eschkaschen Magnesia-Soda-Gemisches besteht. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 729.) *ch*

Schwefelbestimmung in Kautschukwaren.

Von W. Esch.

Bei der Berichtigung seiner früheren inkorrekten Angaben (*siehe vorstehendes Referat*) bezeichnet P. Alexander den Schwefelprozentsatz in von Faktis, Ölen usw. befreiten Gummiprüben als denjenigen Schwefelgehalt, der in der Henriquesschen Berechnungsformel¹³⁾ zur Berechnung des Kautschukgehaltes ermittelt werden müsse. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß jene Formel nur für gewisse einfache Fälle gilt und nicht ohne weiteres verallgemeinert werden kann, da bei einem durchaus nicht seltenen Schwefelgehalte in der Asche, wie gerade bei regenerierten Gummiprüben oft zu finden ist, der Aschenschwefel doppelt in Abzug gebracht würde und zu groben Fehlern Veranlassung gäbe. Ferner läßt Alexanders Zusammenstellung der Zahlen für unverseifbare Öle, Asphalt, Ruß usw. auf einen weiteren Irrtum schließen. Alexander läßt erkennen, daß er bei der Schwefelbestimmung nach Carius nur den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand mit Alkalicarbonat schmilzt. Da häufig merkbare Mengen von Blei in der Salpetersäure gelöst sind, dessen Mitfallen bei der Ausfällung der Schwefelsäure leicht Komplikationen hervorruft, ist es richtiger, den ganzen Schießrohrinhalt einzudampfen und dann erst mit Carbonat zu schmelzen. Beim Vergleiche der Henriquesschen Methode mit der korrekt durchgeführten Methode nach Carius springt keinerlei Vorteil der letzteren heraus. Das Schwefelbestimmungsverfahren von Pontio läßt nicht so bequem die Beendigung der Verbrennung erkennen, wie dies beim Eschkaschen Magnesia-Soda-Gemisch der Fall ist. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 752.) *ch*

5. Nahrungsmittelchemie.

Über die schweflige Säure im Wein.

I. Abhandlung: Allgemeines über die schweflige Säure im Wein.

II. Abhandlung: Über die aldehydschweflige Säure im Wein.

Von W. Kerp.

Das einfachste Verfahren, die schweflige Säure für Kellereizwecke zu erzeugen, besteht in der Verbrennung von Schwefel. Der Gehalt der Weine an schwefliger Säure ist außerordentlich schwankend; die meisten enthalten nicht mehr als 50 mg in 1 l, doch kommen auch bedeutend größere Konzentrationen vor. Sie bleibt nur zum kleinsten Teil unverändert im Wein erhalten; ein Teil wird zu Sulfat oxydiert, ein anderer in eine Verbindung übergeführt, die gegen Luftsauerstoff und Jod beständig ist, aus der jedoch durch Säuren oder Alkalien die schweflige Säure wieder abgeschieden werden kann. Diese Verbindung ist, wie nach früheren Untersuchungen schon vermutet, aber erst vom

Verf. durch eigene Versuche einwandfrei bewiesen wird, die acetaldehydschweflige Säure. Zum Nachweis des Acetaldehyds in Weinen wurde die Bildung von acetaldehydschwefligsaurem Natrium und dessen Überführung in Phenylazoformazyl mittels alkalischer Diazobenzollösung benutzt. Die acetaldehydschweflige Säure ist, wie im nachstehenden Referate gezeigt wird, schon bei Zimmertemperatur in freien Aldehyd und freie schweflige Säure gespalten; nur der letztere Anteil kann jodometrisch bestimmt werden. Die Vereinigung der beiden Komponenten geht nicht augenblicklich vor sich, jedoch schnell, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Lösungen sind. Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein liefert das Rippersche Verfahren, welches in der Titration mit Jod nach Versetzen mit Alkali besteht, nur angenäherte Werte. Genauere Werte erhält man nach Haas durch Abdestillieren der schwefligen Säure im Kohlensäurestrom und Wägung des nach Oxydation erhaltenen Baryumsulfates. Außer an Acetaldehyd scheint die schweflige Säure in stark geschwefelten Süßweinen auch an Glykose bzw. Fructose gebunden zu sein. (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 141, 156.) *o*

Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säure.

Von W. Kerp.

Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wird, ist die schweflige Säure im Weine zum Teil frei, zum Teil an Acetaldehyd gebunden. Diese Fähigkeit, sich mit schwefliger Säure zu verbinden, kommt allen Aldehyden und Ketonen zu. Die entstehenden Verbindungen, welche die charakteristische Gruppe $=C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ enthalten, sind α -Oxysulfosäuren und sind ebenso wie ihre Natriumsalze auch bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem bestimmten Gleichgewichte hydrolytisch gespalten in freien Aldehyd und freie schweflige Säure. Die Größe dieser Spaltung hängt von der Natur des Aldehydes ab und nach dem Massenwirkungsgesetze von der Konzentration der Bestandteile. Durch Titration mit Jod erhält man die Menge der abgespaltenen schwefligen Säure. Durch dieses Verfahren wird aber das Gleichgewicht gestört, und die Spaltung schreitet fort. Man kann daher durch wiederholte Titration den stufenweisen Fortschritt der Spaltung verfolgen und auf diesem Wege die Konstanten der hydrolytischen Dissoziation bestimmen. Dieses Verfahren wurde für Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Glykose und Fructose eingeschlagen. Es ergab sich, daß die Beständigkeit der Natriumsalze der aldehydschwefligen Säuren in dieser Reihenfolge beträchtlich abnahm, ihre Dissoziationskonstanten $\left(= \frac{\text{Aldehyd} + \text{schweflige Säure}}{\text{aldehydschweflige Säure}} \right)$ verhalten sich wie 1:20:875:35200:1817000. Die acetaldehydschweflige Säure ist, wie Gefrierpunktmessungen zeigten, eine starke Säure und daher zum größten Teile in ihre freien Ionen dissoziiert. Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung hängt ebenfalls von der Natur des Aldehydes ab; bei der Glykoseverbindung wurden die titrimetrischen Ergebnisse durch polarimetrische Messungen bestätigt. Die vorliegenden Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die physiologischen und toxiologischen Wirkungen der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln nicht nur von ihrer Menge, sondern auch von ihrer Bindungsart abhängig sind. — In einem Nachtrage geht Verf. auf die kürzlich veröffentlichte Untersuchung von Farnsteiner¹⁴⁾ über die Bindung von Glykose und schwefliger Säure ein und zeigt, daß sich die von dem genannten Forscher erhaltenen Resultate vollständig durch das Massenwirkungsgesetz erklären lassen. (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 180, 372.) *o*

Über das Vorkommen der schwefligen Säure in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln.

Von H. Schmidt.

Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln eignet sich, da diese immer in organisch gebundener Form vorhanden ist, am besten das Destillationsverfahren im Kohlensäurestrom. In Dörrobst und eingemachten Früchten ist sie gewöhnlich an Zucker gebunden, doch wird es als wahrscheinlich hingestellt, daß auch Eiweiß und Cellulose schweflige Säure anzulagern vermögen. Beim Behandeln der geschwefelten Stoffe mit Wasser tritt eine teilweise Spaltung in freie schweflige Säure ein, deren Betrag von der Temperatur und der verwendeten Wassermenge abhängt. Beim Lagern des geschwefelten Dörrobstes an der Luft geht der Gehalt an Schwefeldioxyd allmählich zurück, doch gelingt es nicht, es durch Lüften von ihr vollständig zu befreien. (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 226.) *o*

Olivenöl und seine Surrogate.

Keines der zu Speisezwecken verwendeten Öle zeigt so viele und vielfache Verfälschungen wie das Olivenöl, und es gibt etwa ein Dutzend Öle, die in wechselndem Grade als Olivenöl-Ersatzmittel dienen. Hierbei scheint der Preis der Ware im allgemeinen keine Bürgschaft für die Reinheit zu bieten. Die Ersatz- oder Verschnittöle für Olivenöl sind vornehmlich Cotton-, Erdnuß-, Sesam-, Mais-, Senf-, Raps- und Kolzaöl, Sonnenblumen-, Mohn- und Schmalzöl. Für den Nachweis der Verfälschung ist im allgemeinen eine vollständige Analyse nötig, um die wahre Natur

¹⁴⁾ Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1904. 7, 449.

⁷⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1904. 28, 579.

⁹⁾ Gummi-Ztg. 1903. 17, 563.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 171.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1904. 28, 200.

¹¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 1265.

¹²⁾ Rev. génér. chim. pure et appliq. 1904. 7, 13.

¹³⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III, S. 238.

der Untersuchungsprobe feststellen zu können. Bei groben Verfälschungen zeigen oft schon die qualitativen Prüfungen, wie z. B. das spez. Gewicht und die Refraktometerzahl, die Natur wie auch den Grad derselben an. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904. 31, 432.) *p*

Über eine ausschließlich mit Kokosfett hergestellte Margarine.

Von G. Fendler.

Neuerdings wird ausschließlich aus Kokosfett ohne Verwendung anderer Fette Margarine dargestellt. Ein solches Präparat, bei dem das filtrierte Fett den Schmelzp. 25°, den Erstarrungspunkt 16°, die Reichert-Meißlsche Zahl 8,4 und die Verseifungszahl 258,8 zeigte, lag dem Verf. vor. Es war ohne Verwendung von Milch — absolut zuckerfrei — dargestellt, jedoch mit genuinem Eigelb, und zwar nach dem Stickstoffgehalte mit etwa 1½ Proz. frischem Eigelb; also durch Verbuttern von Kokosfett mit einer kochsalzhaltigen Eigelblösung. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 422.) *s*

Über das Fleckigwerden der Margarinebutter.

Von Paul Pick.

Mit dem Beginn der warmen Jahreszeit müssen seitens der Margarinefabriken Vorkehrungen getroffen werden, um das Fleckigwerden (oder Schimmeln) der Butter zu verhindern. Dieses Fleckigwerden, welches bei der Naturbutter nicht beobachtet wird, tritt derart in die Erscheinung, daß zunächst kleine graue Stellen an der Oberfläche auftreten. Diese erweitern sich dann zu graugrünen, schimmelartigen Rasen, welche im letzten Stadium in rote, gelbe und braune Flecken übergehen und nach und nach die ganze Masse durchsetzen. Diese Flecken entstehen durch Bakterien, welche in der Margarinebutter einen guten Nährboden finden. Als Vorkehrungsmittel ist zunächst absolute Reinlichkeit zu empfehlen, welche dadurch wesentlich erleichtert werden kann, daß man tunlichst wenig Holzgeräte bei der Arbeit benutzt. Auch Konservierungsmittel werden als Gegenmaßregel verwendet. Von diesen ist jedoch nur Kochsalz, und zwar bis zu 5 Proz. erlaubt. Es kommen aber auch vielfach Fluor- und Salicylsäureverbindungen in Anwendung. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904. 31, 431.) *p*

Über die Fettbestimmung im Käse.

Von M. Siegfeld.

Im Anschluß an die Arbeit von Windisch hat sich Verf. mit der Fettbestimmung im Käse beschäftigt und folgende Verfahren einer eingehenden Prüfung unterworfen: 1. die Bestimmung des Fettgehaltes durch Extraktion, 2. die Salzsäuremethode, 3. die Schwefelsäuremethode, 4. Gottliebs Verfahren, 5. Gerbers Verfahren. Wie die angeführten Analysen zeigen, geben Doppelbestimmungen nach jeder der angeführten Methoden recht gute Übereinstimmung. Auch die Ergebnisse der verschiedenen Methoden stimmen im allgemeinen recht gut zusammen. Bei Magerkäse versagt allerdings die Extraktionsmethode, weil das Fett nicht vollständig ausgezogen wird; die Gottliebsche Methode gibt in manchen Fällen mangelhafte Resultate infolge unvollkommener Auflösung des Käsestoffes. Als beste quantitative Methode für die Praxis ist die Salzsäuremethode anzusehen. Diese gibt nicht nur die zuverlässigsten Ergebnisse, sondern ist auch in ihrer Ausführung sehr bequem und handlich. Zur ungefähren Orientierung ist die Gerbersche Methode in der vom Verf. angegebenen abgeänderten Form gut zu gebrauchen. (Milchztg. 1904. 33, 289.) *w*

Über einige praktische

Anwendungen der Präzipitine in der Nahrungsmittelchemie.

Von Albert Schütze.

Mit Hilfe des bei Kaninchen durch mehrwöchentliche Injektionen von Hühnereigelb erzeugten Präzipitins lassen sich die geringen Mengen Eigelb in Margarine und Eiernudeln mit Sicherheit nachweisen. Die Margarine wird bei 45° zum Schmelzen gebracht und in Spitzgläsern gehalten, bis sich die Caseine am Boden abgesetzt haben. Die klare Fettschicht wird dann, eventuell nach Verdünnung mit indifferentem Öl, mit dem Antidotserum gut durchgeschüttelt und ½ bis höchstens 1 Std. im Brutschrank bei 45° gehalten. Von Eiernudeln werden je 5 g im sterilen Porzellanmörser unter Zusatz von 25 ccm physiologischer Kochsalzlösung gründlich zerkleinert, das Gemisch im Schüttelapparate etwa ½ Std. tüchtig durchgeschüttelt; dann wird die Flüssigkeit in spitzen Röhrchen zentrifugiert, und von der klaren überstehenden Lösung werden je 5 ccm zum Versuche verwendet. (Ztschr. Hygiene 1904. 47, 144.) *sp*

6. Agrikulturchemie.

Die Verteilung der Stickstoffsubstanz in der Gerste.

Von E. Jalowetz.

Zu dem orientierenden Versuche wurde eine sortenreine Original-Hannagerste des Jahrganges 1903 mit einem Gesamtproteingehalte von 11,69 Proz. benutzt. Einige hundert Körner dieser Gerste wurden mittels Messer in 3 Teile geschnitten, und zwar in einen oberen (Keimende), mittleren und unteren Teil. Die Resultate waren folgende:

	Wasser- gehalt Proz.	Stickstoff-Prozente luft- trocken	Trocken- substanz	Protein- trocken- substanz
Oberes Ende (Keimende)	12,55	2,48	2,84	17,75
Mitte	19,90	1,54	1,79	11,19
Unteres Ende	13,52	2,00	2,31	14,44

Die gefundenen Werte, welche sich auf Endosperm und Spelzen beziehen, zeigen, daß die Verteilung der Stickstoffsubstanzen eine sehr ungleichmäßige ist, daß in den beiden Endteilen mehr Stickstoff enthalten ist als in der Mitte. Dieser Umstand gibt eine ganz ungezwungene Erklärung über die Ursache der verschieden weitgehenden Auflösung in den einzelnen Teilen des Gerstenkornes beim Mälzen, denn Spitzenglasigkeit ist eine Folge des erhöhten Stickstoffgehaltes in den beiden Gerstenenden, und die leichte und vollkommene Aufschließung der stickstoffarmen Gerste rührt daher, daß der Stickstoffgehalt an den Enden nicht so hoch ist, wie dies bei der vorliegend stickstoffreichen Gerste der Fall ist. Das Resultat der üblichen Stickstoffbestimmung in der Gerste stellt eine Zahl vor, die man kaum als Durchschnittswert wird ansehen können, und auch von diesem Gesichtspunkte aus sind Schlusfolgerungen über die zulässige Höhe des Stickstoffs in der Gerste mit Vorsicht aufzunehmen. (Allgem. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. 1904. 32, 259.) *q*

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Über Hopogan.

Von F. Zernik.

Mit dem Namen „Hopogan“ bezeichnet die Firma Kirchhoff & Neirath, Berlin, ein „hochprozentiges Magnesiumsuperoxyd“, welches angeblich 15 Proz. MgO₂ enthält. Es ist ein leichtes, weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, in Wasser kaum löslich, diesem jedoch beim Schütteln alkalische Reaktion erteilend. Es erwies sich im wesentlichen als ein Gemisch aus Magnesiumsuperoxyd (etwa 18 Proz.) mit Magnesiumoxyd, welches letzteres infolge Anziehung von Wasser und Kohlensäure zum Teil in basisches Carbonat übergegangen ist. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 432.) *s*

Terpentinöl und Terpentinöl-Ersatzmittel.

Von Utz.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, daß es zwar leicht möglich ist, durch Farbenreaktionen reines Terpentinöl von reinen Terpentinöl-Ersatzmitteln zu unterscheiden, daß aber der Nachweis von Surrogaten in Terpentinöl in Gemischen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1904. 11, 67.) *p*

Über die Herkunft und die Veränderlichkeit technisch und medizinisch wichtiger Harzprodukte.

Von K. Dieterich.

Verf. sucht durch seine Mitteilungen über die Herkunft, Ungleichmäßigkeit und Untersuchung der Harzprodukte dazu beizutragen, nicht nur die wissenschaftlichen, sondern besonders die rein analytischen Forschungen in bezug auf diese Drogen anzuregen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1904. 11, 96.) *p*

Über den gleichmäßigen Wirkungswert von gut präpariertem und gut aufbewahrt Digitalisblätter-Pulver.

Von Focke.

Neuere Untersuchungen des Verf. bestätigen, daß durch scharfes Trocknen und nachherigen luftdichten Verschluss die Wirksamkeit mindestens 1 Jahr lang, wahrscheinlich aber erheblich länger, unverändert bleibt. Durch Bestimmung des physiologischen Wertes der einzelnen Blätterposten und geeignete Mischung derselben wird nun besonders von Caesar und Loretz in Halle a. S. ein stets auf ungefähr gleichen Wert eingestelltes Blätterpulver ($V = 5,0$ oder etwas darüber) hergestellt und in den Handel gebracht. Als zweckmäßig hat sich eine mittlere Feinheit des Pulvers erwiesen, bei welcher die Gleichartigkeit der Mischung sich erhält und keine übermäßige Empfindlichkeit gegen die Luftfeuchtigkeit vorliegt. (Therapie der Gegenw. 1904. 6, 250.) *sp*

Über Aristolprüfungen. Von E. Waldmann. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 422.)

Über Sauerstoffpräparate und Sauerstofftherapie. Von G. Wendt. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 432.)

Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Zentr. 1904. 45, 409, 433.)

Über einige Oxymethylantrachinon enthaltende Drogen und ihre Wertbestimmung. Von A. Tschirch. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 277.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Lebensdauer einzelner Kulturheferassen (Frohberg, Saaz, Rasse II und Rasse XII) im feuchten Zustande bei niedrigen Wärmegraden und Einfluß verschiedener Organismen auf diese Hefen.

Von W. Henneberg.

Die Lebensdauer ist abhängig: 1. Von der Rasse. Hefe Saaz ist bei weitem am wenigsten widerstandsfähig, dann folgen Rasse II und XII, während Hefe Frohberg am längsten lebt. 2. Von der Temperatur.

Je kälter die Hefe lagert, desto länger leben die Zellen. So sind 12° C. schon viel ungünstiger als 7° C. Bei 7° werden Hefezellen älter als 4 Monate. 3. Von dem Zellindividuum. Es überleben einige Zellen längere Zeit die Hauptmenge. Die jüngsten unausgewachsenen Zellen sterben stets zuerst. 4. Von der Herzucht. In Gefäßen mit größerer Hefemenge sterben im allgemeinen die Hefen früher ab als in geringerer Hefemenge. Die Anhäufung der Stoffwechselprodukte dürfte dies veranlassen; aus demselben Grunde sterben die Zellen in der Tiefe früher ab, während sie auf der Oberfläche länger am Leben bleiben. Ebenso leben im Freudenreichkolben auf Watte die Hefen zunächst länger. Das Eintrocknen der Hefe ist zuerst günstig, sobald aber die Trockenheit einen bestimmten Grad erlangt hat, sterben sämtliche Zellen ab. Ein Zusatz von größerer Menge Wasser ist meistens sehr ungünstig. In geringer Menge in Wassertröpfchen leben die Zellen nicht länger als in großer Anhäufung, und ein Zusatz von Hefewasser erhält das Leben nicht länger. Durch völlig luftdichten Abschluß werden die Zellen früher abgetötet, dagegen sterben sie bei Sauerstoffentziehung (über alkalischer Pyrogalllösung) nicht früher. Im zweiten Teile der Arbeit berichtet Verf. über seine Versuche mit Hefen mit Infektion. In gekochter Hefe wachsen die untersuchten Pilzarten schon in 24 Std. sehr üppig, da die wirksamen Enzyme der Hefe schon abgetötet sind, den Enzymen gegenüber verhalten sich jedoch die Organismen verschieden, in lebender Hefe entwickelten sich alle untersuchten Arten. Beim Studium des Einflusses der verschiedenen Organismen auf die Lebensdauer zeigte sich, daß die lagernde Hefe durch die Milchsäurebazillen nicht abgetötet wird, dagegen durch die Heubazillen *Bazillus X* und *Y*, *Oidium lactis* und *Penicillium*. Die Kahlhefe verkürzt etwas das Leben der Kulturhefe. Ferner werden Beobachtungen über den Einfluß der untersuchten Organismen auf den Geruch, sowie auf die Reaktion, Farbe usw. mitgeteilt, sowie der Einfluß dieser Pilze auf die Hefezellen beschrieben. (*Wochenschr. Brauerei 1904. 21, 310.*) *o*

Über Fütterungsversuche mit Cholsäure bei Cystinurie.

Von Charles E. Simon und D. G. Campbell.

Nachdem v. Bergmann gezeigt hatte, daß Cystinfütterung eine wesentliche Steigerung der Schwefelausscheidung durch die Galle erst dann herbeiführt, wenn gleichzeitig Natriumcholol gegeben wird, schien die Möglichkeit vorhanden, durch Zufuhr von Cholsäure Cystinurie zu beseitigen. Die Versuche der Verf. verliefen indessen ergebnislos. Bei einem Falle von Cystinurie wurde durch die Darreichung von Cholsäure, die übrigens ohne jede toxische Wirkung blieb, kein sicheres Absinken des Gehaltes an Neutralschwefel im Harn bewirkt. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 401.*) *sp*

Die Endprodukte der Pankreasselbstverdauung. III. Mitteilung.

Von Kutscher und Lohmann.

Nachdem von Kutscher die Bildung und der Bestand der Hexonbasen als charakteristisch für die Trypsinverdauung erkannt worden sind, war es von Interesse, zu erfahren, ob diese doch nicht schließlich in der gleichen Weise wie bei der Pepsinverdauung verändert werden, d. h. in Tetra- und Pentamethyldiamin übergehen. Den Verf. stand für die Entscheidung dieser Fragen von ihren früheren Versuchen über die Endprodukte der Pankreasselbstverdauung ein reichliches und tadelloses Material zur Verfügung. Es mußten sich, wenn sich bei den zitierten Versuchen der Verf. Tetra- und Pentamethyldiamin gebildet hatten, die genannten Körper in der Lysinfraktion vorfinden. Die Verf. haben des weiteren gezeigt, daß man die Lysinfraktion mit Hilfe der Pikrinsäure aufteilen kann, indem man mit dem genannten Reagens nach der Methode Kossel Pikrate gewinnen kann, die auch in siedendem Alkohol unlöslich sind und sich von alkohollöslichen Pikraten abtrennen lassen. Die in Alkohol unlösliche Fraktion der Pikrate nennen die Verf. die „Lysinfraktion im engeren Sinne“, die alkohollösliche Fraktion der Pikrate die „Cholinfraktion“. Die von den Verf. ausgeführten Analysen zeigen, daß die „Lysinfraktion im engeren Sinne“ neben geringen Mengen einer unbekannt Base nur Lysine, aber kein Tetra- und Pentamethyldiamin enthielt. Man muß daher nach diesen Versuchen eine verschiedene qualitative Wirkung des Trypsins und Pepsins annehmen. (*Ztschr. physiol. Chem. 1904. 41, 332.*) *o*

Über Pflanzen, die in ihrem Samen ein Ferment enthalten, das die Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet.

Von S. Fokin.

Angeregt durch die Arbeiten von Connstein, Hoyer und Wartenberg¹⁵⁾ trat Verf. der Prüfung der Frage näher, ob es außer dem Rizinus und *Abrus precatorius* noch viele Pflanzen gibt, deren Samen Enzyme enthalten, welche fettspaltende Eigenschaften besitzen. Untersucht wurde eine große Reihe ölhaltiger Samen. Der Samen vom Schöllkraut zeigte dabei zunächst höhere lipolytische Eigenschaften als Rizinussamen, während andere Samen weniger günstige Resultate ergaben. Auf Grund von Versuchen mit mehr als 60 Pflanzen, die 30 verschiedenen Familien angehören, kommt Verf. zu dem Schlusse, daß die Spaltung der Fette in den Grenzen zwischen 10–16 Proz. noch nicht auf die Anwesenheit von Enzym im Samen hinweist. Als wesent-

liches und wichtiges Zeichen eines Samens, der Ferment enthält, muß man die Existenz der quantitativen Abhängigkeit der Ausbeute der Fettsäuren von dem Prozentgehalte des angewandten Samens ansehen. Von diesem Standpunkte aus kam von den untersuchten Samen nur noch außer dem Schöllkraut der *Linaria* die Fähigkeit der Fettsäure spaltung zu. (*Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1904. 11, 30, 48, 69.*) *p*

Zur Kenntnis der Stickstoffbindung im Eiweiß.

Von C. H. Rothera.

I. Über die Einheitlichkeit des „Amidstickstoffs“. Diese Bindungsform ist offenbar nicht einheitlich. Nach Säurespaltung von reinem Serumalbumin aus Pferdeblut wurden durch Destillation mit Magnesia im Vakuum bei 40–42°, wobei alles schon als solches vorhandene Ammoniak übergeht, nur 0,665–0,676 Proz. Stickstoff erhalten, weitere 0,50–0,51 Proz. erst bei 100°. II. Über Eiweißspaltung unter Reduktion. Um zu prüfen, ob die Melaninbildung unter Beteiligung des Amidstickstoffs erfolgt, wurde die Säurespaltung unter gleichzeitiger Reduktion vorgenommen, wobei die Melaninbildung ausbleibt. Dabei zeigt sich der Gehalt an Amidstickstoff ebenso hoch wie bei der gewöhnlichen Säurespaltung, der Monoaminstickstoff in höherem und der Diaminstickstoff in niedrigerem Betrage. III. Die Stickstoffverteilung im Ichthyn von *Torpedo marmorata* und *Acipenser Sturio*. Die Untersuchungen, denen noch eine solche über Chitin abgeschlossen wurde, ergaben folgendes Resultat:

Substanz	Gesamt-N	Amid-N	Melania-N	Monamino-N	Diamino-N	Monamino-N Diamino-N
Torpedoichthyn	15,67–15,72	1,30–1,33	0,198	9,43–9,78	3,93–4,05	2,40
Störichthyn	16,09	1,51	–1,54	10,21–10,23	4,44–4,45	2,29–2,30
Chitin	6,97	2,186–2,8	0,163–0,265	3,94	0,08	–

(*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 442.*) *sp*

Beiträge zur Kenntnis der Ausscheidung von neutralem schwefligsaurem Natrium und aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde.

Von G. Sonntag und P. Hoffmann.

Um die Frage nach dem Verbleib der mit der Nahrung aufgenommenen schwefligen Säure zu entscheiden, wurden Fütterungsversuche an 2 Hunden während 22 Tage ausgeführt und der ausgeschiedene Harn täglich 2 mal gewogen und analysiert. Während des 7.–10. Tages wurden der Fleischnahrung abgewogene Mengen neutralen Natriumsulfites, während des 15.–18. Tages von aldehydschwefligsaurem Natrium hinzugefügt; in der übrigen Zeit war die Kost sulfittfrei. Im aliquoten Teile des ausgeschiedenen Harns wurde die schweflige Säure durch Destillation im Kohlensäurestrom, die Äther-Schwefelsäure, die Gesamt-Schwefelsäure und schließlich der Gesamt-Schwefel bestimmt. Es ergab sich, daß der verfütterte Schwefel vollständig im Harn zur Ausscheidung gelangt, und zwar wird der größte Teil des Sulfites (etwa 95–97 Proz.) zu Sulfat oxydiert, und nur ein Bruchteil verläßt unverändert den Körper. Der Gehalt des Harns an Äther-Schwefelsäure wird etwas erhöht. Ein Unterschied in dem Schicksal des Natriumsulfites und des aldehydschwefligsauren Salzes konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (*Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 285.*) *o*

Vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirkungen der organisch gebundenen schwefligen Säure und des neutralen schwefligsauren Natriums.

Von E. Rost und Fr. Franz.

Kerp und Schmidt¹⁶⁾ hatten den Nachweis erbracht, daß die schweflige Säure in Nahrungsmitteln verschiedenartig organisch gebunden ist, und zwar in Wein an Aldehyd, in Obst an Glykose. Die Verf. untersuchten daher die pharmakologische Wirkung des neutralen Natriumsulfites wie der schwefligsauren Natriumsalze des Formaldehyds, Acetaldehyds, Acetons und der Glykose durch Versuche an Hunden, Kaninchen und Fröschen. Die betreffenden Salze wurden den Versuchstieren in die Blutbahn injiziert und die Vergiftungserscheinungen durch Aufnahme der Blutdruck- und Pulscurve verfolgt. Beim Kaninchen wurden auch Fütterungsversuche vorgenommen. Es ergab sich, daß die verwendeten Salze sich bei den gewählten Versuchsbedingungen in der Art der Giftwirkung nicht voneinander unterscheiden, wohl aber in der Schnelligkeit von deren Eintritt und ihrer Intensität. Die letztere nahm zu in der Reihenfolge: Formaldehyd, Acetaldehyd, neutrales Sulfit, Aceton, Glykose. Daraus folgt im Anschluß an die Untersuchungen von Kerp über den Dissoziationszustand der organisch gebundenen schwefligen Säure daß die Giftwirkung keine spezifische der gesamten Molekel (aldehydschweflige Säure usw.) ist, sondern lediglich durch den Betrag und die Schnelligkeit der Abspaltung der freien schwefligen Säure bedingt ist und diesen parallel läuft. Demzufolge ist auch der Unterschied der Wirkung der einzelnen Salze bei Warmblütern geringer als bei Kaltblütern, weil bei höherer Temperatur der Zerfall in freie schweflige Säure rascher stattfindet. Die Lösung der in den gebundenen schwefligen Säuren vorhandenen organischen Bindung ist demnach die notwendige Voraussetzung für den Eintritt der Giftwirkung. (*Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 312.*) *o*

¹⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3988.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 180.

Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des neutralen schwefligsauren Natriums, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren Natriums, sowie einiger anderer Salze auf Kaulquappen.

Von Fr. Franz.

Die Kaulquappen, deren Wahl als Versuchstiere aus experimentellen Gründen erfolgte, wurden in Bechergläser mit der Lösung der betr. Salze gesetzt und der Eintritt des Todes beobachtet. Dieser trat stets ein, wenn der Gehalt an schwefliger Säure den Betrag von 0,67 Proz. beim aldehydschwefligsauren, von 0,22 Proz. beim neutralen schwefligsauren und von 0,11 Proz. beim acetonschwefligsauren Natrium überstieg. Die zum Eintritte des Todes nötigen Mengen anderer neutraler und alkalischer Salze, sowie der Borsäure, sind durchweg größer, so daß die Giftwirkung auf die Rechnung der schwefligen Säure zu schreiben ist. Formalinlösungen erwiesen sich als bedeutend giftiger. (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904. 21, 305.)

Über die Bestimmung des Glycerins im Harn.

Von August Herrmann.

Verf. hat die Zeisel-Fantosche Jodidmethode auf die Untersuchung des Harnes übertragen. Hierbei ergab sich eine Störung durch den bei Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Schwefelverbindungen des Harnes gebildeten Schwefelwasserstoff. Zur Absorption dieses Gases wird hinter das mit Phosphor beschickte Absorptionsgefäß eine Peligot-Röhre mit 5 ccm 5-proz. Natriumarsenatlösung, auf 60° erhalten, eingeschaltet. Unter Benutzung dieser Vorsichtsmaßregel werden gute Resultate erreicht. Für genaue Untersuchungen ist zu beachten, daß auch normaler Harn bei dem Verfahren geringe Mengen Silberjodid liefert. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 422.)

Über Thiosinaminwirkung bei Erkrankungen der Verdauungswege.

Von R. Baumstark.

Bei bösartigen Geschwülsten wurde gar keine Wirkung erzielt, bei gutartigen Stenosen nur Besserungen, die ebensogut auf die gleichzeitig benutzte diätetische Therapie zurückgeführt werden können. (Berl. klin. Wochenschr. 1904. 41, 640.)

Über das Euporphin (Apomorphinbrommethylat).

Von Peter Bergell und Robert Pschorr.

Die spezifische Brechwirkung des Apomorphins ist auf die beiden freien Phenolhydroxylgruppen zurückzuführen, welche Pschorr, Jaeckel und Brecht nachgewiesen haben. Wird die Reaktionsfähigkeit beider Hydroxyle durch Veresterung oder Ätherifizierung ausgeschaltet, so ist das erhaltene Präparat frei von emetischer Wirkung, wie die Prüfung von Methylbenzoylapomorphin, Dibenzoylapomorphin und Dimethylapomorphin zeigte. Halbseitig veresterte Verbindungen, wie Monomethylapomorphin, rufen noch andeutungsweise Brechwirkung nach großen Dosen hervor. Veränderungen an den Phenolhydroxylgruppen müssen also vermieden werden, wenn die spezifischen Wirkungen des Apomorphins erhalten bleiben sollen. Dagegen wird durch Veränderung am Stickstoff (Überführung in quaternäre Ammoniumsalze) die spezifische Wirkung nicht verändert. Dabei haben diese neuen Produkte den Vorzug, leicht in Wasser löslich und außer dem Jodmethylat auch besser haltbar zu sein. Durch Fehlen von Nebenwirkungen und Zuverlässigkeit des Effektes zeichnet sich besonders das Brommethylat aus, das deshalb (als Euporphin bezeichnet) zu Versuchen am Menschen herangezogen wurde. Über diese berichtet Max Michaelis, daß das Medikament in einer Reihe von Fällen die Expektoration förderte, gut, z. T. ungewöhnlich lange Zeit ohne irgend welche Beschwerden, besonders seitens des Herzens, vertragen wird. In anderen Fällen war keine wesentliche Wirkung festzustellen, und in einigen trat wie beim Apomorphin Brechneigung ein. Das Euporphin wurde hauptsächlich in Kombination mit kleinen Mengen Morphin verwendet. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 247.)

Über Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze. Von Jul. Schütz. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 406.)

Über die Resistenz von genuinem Eiweiß gegenüber der tryptischen Verdauung im tierischen Organismus. Von Siegfried Rosenberg und Carl Oppenheimer. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 412.)

Zur Frage der physiologischen Bedeutung der Kolloide. Von Rud. Höber u. Dora Gordon. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 432.)

Über die Aufnahme von Wasser und Salz durch die Epidermis und über die Hygroskopizität einiger Keratingebilde. Von Wilhelm Filehne und Biberfeld. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904. 5, 449.)

Beitrag zum Stoffwechsel bei Chlorose. Von G. Vannini. (Virchows Arch. 1904. 176, 375.)

Chemische Nierenuntersuchungen mit Berücksichtigung des histologischen Bildes. Von Arnold Orgler. (Virchows Arch. 1904. 176, 413.)

Exodin, ein neues Abführmittel. Von Alfons Stauder. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 253.)

Erfahrungen mit Mesotan. Von Leo Caro. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 287.)

Physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente. Von Th. Bokorny. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 429.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Über eine neue Eigenschaft der Tuberkelbazillen und anderer säurefester Bazillen.

Von S. Piatkowski.

Wie in manchen anderen Eigenschaften, so ähneln auch in bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen Formalin die tuberkelbazillenähnlichen säurefesten Bazillen dem echten Tuberkelbazillus. Um die für die sichere Diagnose erforderliche Reinkultur zu erhalten, verfährt daher Verf. in Anlehnung an das Spenglersche Verfahren, läßt aber das Formalin nicht in Dampfform, sondern in wässriger Lösung einwirken. Es wird eine kleine Menge des bazillenhaltigen Materials mit 10 ccm Wasser oder Bouillon gemischt, mit 2—3 Tropfen Formalin versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach 1/2 Std. werden dann Überimpfungen auf gewöhnlichen oder Glycerinagar gemacht und diese Abimpfungen in Zwischenräumen von je 1/4 Std. wiederholt. Dauert die Einwirkung des Formalins zu lange, so sterben auch die säurefesten Bazillen ab; auch bei kürzerer Einwirkung zeigt sich zunächst eine Wachstumshemmung, die aber bei den folgenden Überimpfungen auf gewöhnliche Nährböden wieder schwindet. Die morphologischen und tinktoriellen Eigenschaften der Bazillen erleiden durch die Formalinbehandlung keine Veränderung. Auch zur Trennung anderer Bakteriengemische ist die Methode geeignet. So konnte mit ihrer Hilfe der Typhusbazillus aus einem Gemenge mit Streptokokken, diese aus einem Gemische mit Pyocyaneus, Bac. subtilis aus einem Gemische mit Prodigiosus isoliert werden. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 878.)

Über Infektion mit „Leishmanschen Körperchen“ (Kala-Azar?) und ihr Verhältnis zur Trypanosomen-Krankheit. Von F. Marchand und J. C. G. Ledingham. (Ztschr. Hygiene 1904. 47, 1.)

Actinomyces atypica pseudotuberculosis (Streptothrichosis hominis autorum). Von J. A. Schabad. (Ztschr. Hygiene 1904. 47, 41.)

12. Technologie.

Das Verhalten einiger Metalle im Seewasser.

Von Diegel.

Die Untersuchungen beziehen sich auf die Seewasserbeständigkeit von Kupfer-Nickel- und Kupfer-Zinklegierungen, auf die Wirkung des Eisens als Schutzmittel für andere Metalle und auf den Einfluß des Phosphor- und Nickelgehaltes im Eisen hinsichtlich dessen Seewasserbeständigkeit. Nickel-Kupferlegierungen (mit 20 und 42 Proz. Ni) leiden im Seewasser wenig; die Berührung der Legierung mit Eisen verhindert die Korrosion vollständig (32 Monate hatte der Versuch gedauert). Andere Kupferlegierungen mit Nickelkupfer in Berührung werden verhältnismäßig sehr stark angegriffen. Kupfer-Zinklegierungen mit Kupfer in Verbindung werden wie andere Kupferlegierungen angegriffen, bei Zinkgehalten über 28 Proz. ist die Korrosion größer; ein Zusatz von 15 Proz. Nickel erhöht die Beständigkeit ganz bedeutend, selbst bei Legierungen mit 40 Proz. Zink. Alle mit Eisen in Berührung stehenden, dem Seewasser ausgesetzten Kupferlegierungen werden dadurch fast vollkommen gegen Angriff geschützt. Reines Kupfer (Elektrolytkupfer) wird rascher zerstört als unreines (namentlich arsenhaltiges Hüttenkupfer). Teilweise oxydiertes oder geglühtes Kupfer wird sehr schnell angegriffen. Zink schützt nur kurze Zeit, Eisen unvollständig. In bezug auf das phosphorhaltige Eisen zeigen die Versuche, daß zwei im Seewasser miteinander in Verbindung stehende Eisensorten von verschiedenem Phosphorgehalte ein galvanisches Element bilden, in welchem das phosphorreichere Eisen die Kathode bildet und mehr oder weniger geschützt ist, während das phosphorärmere stärker angegriffen wird. Bei Versuchen zur Feststellung des Einflusses des Nickels ergab sich, daß der Nickelstahl, der mit nickelfreiem und stark phosphorhaltigem Eisen im Seewasser in metallischer Berührung stand, fast vollständig gegen Korrosion geschützt war. 30-proz. Nickelstahl wird durch 6-proz. Nickelstahl geschützt. Auch für sich allein aufgehängt wird Nickelstahl weniger angegriffen als nickelfreies Material. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 567, 629.)

Über die Anwendung des Formaldehyds in der Mälzerei.

Von H. Toman.

Verf. hat stets mit der Verwendung von Formaldehyd als Desinfektionsmittel in der Brauerei gute Erfahrungen gemacht. Er benutzt es hauptsächlich in der Mälzerei bei Verarbeitung von ungesunden verregneten Gersten, indem er 7,5—10 l käufliches Formaldehyd auf 50 hl Weichwasser zusetzt. Er teilt Versuche mit, bei welchen Gersten der gleichen Provenienz und Beschaffenheit, mit und ohne Formaldehydbehandlung, verarbeitet wurden. Auf der Tenne war das Wachstum der mit Formaldehyd behandelten Gerste gleichmäßiger, frischer und reiner im Geruch als jenes der Gerste ohne Formalin, ebenso war das fertige Malz hinsichtlich der Auflösung günstiger und auch um einige Zehntelprozente extraktreicher als das Malz aus Gerste ohne Zusatz. Die Versuche wurden mit 6 Haufen zu je 5600 kg durchgeführt. (Österr. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1904. 17, 75.)

Über die Fabrikation der Seifen.

Die Arbeit gibt einen interessanten Rückblick über die Arbeitsweise, den Konsum und die Zusammensetzung der Seifen englischen Ursprungs um die Mitte des vorigen Jahrhunderts. (*Amer. Soap Journ. and Manuf. Chemist 1904. 14, 241.*) *p*

Herstellung von Seifen aus Petroleum.

Das Problem der Umwandlung der Petroleumkohlenwasserstoffe in Fettsäuren und weiter in Seifen ist zwar durch Zelinsky¹⁷⁾ gelöst, jedoch kommt dieses Verfahren für die Praxis noch nicht in Betracht. Das verlockende Problem ist auch von anderen Erfindern auf einfachere Weise zu lösen versucht worden. Die gewählten Wege finden jedoch in chemischer Hinsicht keinerlei genügende Erklärung für die Möglichkeit der Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren. Bei diesen Arbeitsweisen ist vielmehr lediglich eine innige Inkorporierung des Petroleums mit dem stets daneben angewendeten Seifenkörper möglich. Nach Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte befaßt sich die vorliegende Arbeit in eingehender und vollkommener Weise mit einer Zusammenstellung der Verfahren zur Herstellung fester Petroleumseifen. (*Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904. 31, 374.*) *p*

Zur Wertbestimmung des Geruchseffektes der Riechstoffe.

Von H. Macon.

Verf. bespricht die von Zwaardemaker konstruierten Geruchsmeßapparate. Der Apparat bietet u. a. den Vorteil, daß dem Geruchsorgane nur der zu prüfende Riechstoff zugeführt wird, und man erhält mit ihm ziemlich genaue Resultate über die Geruchsstärke des zu prüfenden Riechstoffes. (*Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904. 31, 376.*) *p*

Bleiglätte und Vulkanisation.

Von E. Schulze.

Die bekannten günstigen Wirkungen des Zusatzes von Bleiglätte in Gummimischungen (schnelleres Vulkanisieren, größere Festigkeit und Elastizität, Vermeidung des Ausschweifens, geringere Empfindlichkeit gegen Vulkanisationsfehler) haben folgende Ursachen: 1. Bleiglätte nimmt im Vergleich zu anderen Füllmaterialien wenig Raum ein, so daß der Kautschuk weniger verlängert wird; 2. Bleiglätte und das daraus bei der Vulkanisation entstehende Sulfid sind energiereiche Wärmeüberträger, woraus sich das schnellere Vulkanisieren befriedigend erklärt; 3. Bleiglätte nimmt den Schwefelüberschuß fort und verhindert dadurch ein Übervulkanisieren; 4. Bleiglätte bildet mit den Kautschukharzen Bleiseifen mit hohem Schmelzpunkt und verhindert dadurch die Harze, auf den Kautschuk lösend einzuwirken. Daher werden besonders an harzreicheren, geringeren Rohgummissorten die günstigen Wirkungen des Glätteszusatzes wahrgenommen. Ganz ähnlich sind Zusätze von Kalk und Magnesia zu bewerten, denen die Bleiglätte jedoch überlegen ist. (*Gummi-Ztg. 1904. 28, 749.*) *ch*

Zur Frage der Kautschukkultur.

Von Carl Meißner.

Das Anwachsen des Gummiverbrauches, neuerdings besonders für Schiffbauzwecke, Radreifen aller Art, Kabel usw., räumt derartig in den tropischen Urwäldern auf, daß eine plantagenmäßige Anpflanzung von Kautschukbäumen mehr und mehr als notwendig erscheint. Allerdings erfordert sie bedeutendes Anlagekapital und wirft erst nach etlichen Jahren einen Überschuß ab. An dem Beispiele der Plantage Deli Moeda auf Sumatra, im Besitze des Deutschen Adolf Runge, wird gezeigt, daß dort *Ficus elastica* nach 4 Jahren einen von Jahr zu Jahr steigenden Ertrag an vorzüglichem Rohgummi liefert: Ein Baum gibt im 4. Jahre etwa 0,5 kg, dann 1 kg, danach 1,5 kg usw. Bei täglicher Anpflanzung von nur 30 Bäumen wirft ein Gründungskapital von 670 000 M vom 9. Jahre Überschüsse ab, die nach 12½ Jahren netto 422 000 M betragen. Die Kautschukkultur ist demnach eine der lohnendsten tropischen Kulturen. (*Gummi-Ztg. 1904. 18, 733.*) *ch*

Über die Kautschukkultur in Ceylon.

Von Franz Clouth.

Verf. bestätigt auf Grund eigener Beobachtungen in Ceylon die Angaben von Octave J. A. Collet¹⁸⁾. Die Pflanzler sind leider nicht zu überzeugen, daß der von einigen ausgeführte Trocknungsprozeß an der Sonne dem Gummi nicht zuträglich ist. Es wird peinlich darauf gehalten, daß der Kautschuk nicht mit Erde oder Rinde verunreinigt wird. Die für Ceylon-Para erzielten Preise übersteigen den Preis des brasilianischen Para bis zu 1 M für 1 kg. Vorwiegend ist auf Ceylon die Hevea angepflanzt; von Manihot Glaziovii und von Castilleja existieren nur kleinere Anpflanzungen. (*Gummi-Ztg. 1904. 28, 751.*) *ch*

Versuche über die Verwertung des Torfes. Von L. C. Wolff. (*Ztschr. Ver. deutscher Ingen. 1904. 48, 887.*)

Saponin und seine Verwendung. Von Ludwig Weil. Verf. gibt eine Zusammenstellung der Darstellungsweisen und Verwendungsarten des Saponins. (*Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904. 31, 417.*)

¹⁷⁾ Vergl. auch *Chem.-Ztg. 1904. 28, 242, 278, 409.*

¹⁸⁾ Vergl. *Chem.-Ztg. 1904. 28, 171.*

14. Berg- und Hüttenwesen.**Der Hendrix-Cyanidprozeß.**

Von C. M. Fasselt.

Für diesen Prozeß eignen sich zunächst alle Erze, die durch Cyanidlaugerei zugute gemacht werden können. Silber und Gold werden gleichzeitig extrahiert und niedergeschlagen, die ganze Ausführung verlangt nur 4—8 Std. Es werden an die Zerkleinerungsvorrichtungen keine besonderen Anforderungen gestellt, je mehr Schlämme sich bilden, desto besser. Die Extraktion der Edelmetalle geht schneller und mit weniger Chemikalien vor sich, infolge der guten Durchrührung und Durchlüftung. Die ersten Anlagekosten sind geringer als sonst. Verf. hat in einer Versuchsanlage in Montana mit Erz, welches sonst 6—8 Tage laugte, jetzt in 4 Std. 97 Proz. des Goldes extrahiert. Für den Hendrix-Prozeß wird das Erz am besten mit Cyankaliumlösung zerkleinert und geht direkt in den Agitator mit der nötigen Alkali- und Cyanidlauge. Man nimmt das 1—2-fache des Erzgewichtes an Lauge. Die Masse wird durchgerührt, die Edelmetalle lösen sich und werden durch den elektrischen Strom sofort auf Metallplatten niedergeschlagen. Das Wesentliche an dem Apparate ist die Rührvorrichtung. In der Mitte des zylindrischen, unten konischen Behälters befindet sich ein fast vom Boden bis zum oberen Rande reichendes Zentralrohr, in welchem eine Welle mit Flügelschrauben läuft. Oben um das Rohr liegen kreisförmig amalgamierte Kupferplatten, zwischen dem oberen Rand und dem Boden die Elektroden. Durch Bewegung der Flügelschrauben, wird eine starke Zirkulation der Masse hervorgebracht; die ganze Charge bleibt homogen. In der Mountain Lion Mill zu Republic, Wash., ist ein 4,8 m-Hendrix-Agitator für widerspenstige Erze im Betriebe und soll bessere Resultate geben, als die Versuchsanlage gab. (*Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 723.*) *u*

Faber du Faur und die Verwendung der Gichtgase. Von Ernst Baur. (*Stahl u. Eisen 1904. 24, 562.*)

Amerikanische Hochöfen mit hoher Erzeugung. Von Rudolf Kunz. (*Stahl u. Eisen 1904. 24, 625.*)

Stahlformguß und Stahlformgußtechnik. Von B. Osann. (*Stahl u. Eisen 1904. 24, 650.*)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Die Bestimmung****des H-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren.**

Von E. Salm.

Soll es möglich sein, den Gehalt einer Flüssigkeit an H-Ionen mit Indikatoren kolorimetrisch zu bestimmen, so müssen Vergleichslösungen von genau bekanntem H-Gehalt hergestellt werden können. Für starke Elektrolyten in konzentrierter Lösung ist zu diesem Zwecke die Gaskettenmessung mit Wasserstoffelektroden geeignet, die deshalb Verf. anwendete. Er hat so mit palladierten Elektroden die 17 Stufen von 28 verschiedenen Indikatoren untersucht und die erhaltenen Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Zum Schlusse verteidigt Verf. die Angaben Friedentals gegen die Angriffe von Salessky und von Fels. (*Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 341.*) *d*

Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismut.

Von K. Elbs und H. Thümmel.

Die Verf. fanden, daß unter Versuchsbedingungen, die in bezug auf Stromdichte, Temperatur und Konzentration in sehr weiten Grenzen schwanken, in den Elektrolyten Natriumchlorid, Natriumsulfat, Salz- und Schwefelsäure das Zinn stets zum weitaus größten Teile zweiwertig anodisch in Lösung geht, daß sich von den obigen Elektrolyten für Antimon als Lösungsanode nur Natriumchlorid und Salzsäure als Elektrolyt eignen, bei der Elektrolyse aber ausschließlich Verbindungen des dreiwertigen Antimons entstehen, ebenso des Wismuts, das sich als Anode dem Antimon ähnlich verhält. (*Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 364.*) *d*

Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie.

Von W. Löb.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß in einer früheren Arbeit von ihm, die den allgemein gefaßten Titel trug: „Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Chemie“, bereits ausgesprochen wurde, daß auch die organischen Reaktionen Ionenreaktionen sind und die Deutung der Esterbildung bereits so gegeben worden ist, wie sie später von Goldschmidt¹⁹⁾ und anderen ausgesprochen wurde. (*Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 367.*) *d*

Über die Umsetzung der thermochemischen Energie in voltische Energie oder elektromotorische Kraft. Von D. Tommasi. (*Monit. scient. 1904. 4. Sér. 18, I, 422.*)

Zur Darstellung des Knallgases. Von Nic. Teclu. (*Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 362.*)

Über die Elektrolyse des Wassers. Von Nic. Teclu. (*Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 364.*)

¹⁹⁾ *Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 105.*