Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. Mai 1905. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 42.) No. 11. Jahrgang XXIX.

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.

Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium.

Von F. Mylius und A. Meusser.

Die von der Firma W. C. Heraeus den Verf. zur Verfügung gestellten Quarzgeräte ergaben bei der Prüfung nach chemischen Gesichtspunkten folgendes: 1. Wasser greift die Geräte nicht merklich an, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°. 2. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, sowie die Lösungen alkalisch reagierender Salze bringen schon bei gewöhnlicher Temperatur Kieselsäure in Lösung; in der Wärme nimmt die Lösung stark zu. 3. Barytwasser schied bei 18° nach 6 Monaten Kristalle von Baryumsilicat ab. 4. Verdünnte Säuren mit Ausnahme von Fluorwasserstoffsäure greifen selbst bei 100° nicht merklich an. 5. Konzentrierte Schwefelsäure ist ebenfalls selbst bei 100° ohne wesentliche Einwirkung. 6. Auch Phosphorsäure ist bei 18° ohne Einwirkung, jedoch scheidet sich beim Konzentrieren über 400° weißes Silicylphosphat ab. 7. Fluorwasserstoffsäure übt stark lösende Wirkung aus. 8. Während aus 30-proz. Kalilauge Quarzgefäße Kali absorbieren, konnte ähnliches bei 30-proz. Natronlauge nicht beobachtet werden. 9. Quarzgefäße absorbieren gewisse Farbstoffe (Methylenblau, Kongorot, Rhodamin, alkoholische Lösung von Anilinblau usw.) aus ihren Lösungen; diese allerdings geringen Mengen der absorbierten Farbstoffe können den Gefäßen durch heiße Lösungsmittel wieder entzogen werden. — Die Verf. besprechen dann die guten Eigenschaften der Quarzgefäße, die diesen eine dauernde Benutzung bei chemischen Arbeiten sichern, heben aber auch hervor, daß sie gegenüber alkalischen Flüssigkeiten keinen Vorzug vor Glasgeräten besitzen, da in beiden Fällen festes Material in Lösung geht, so daß wie früher der Gebrauch der Edelmetalle (bei Fluorwasserstoffarbeiten, Schmelzflüssen) nicht umgangen werden kann. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. **44**, 221.) ϑ

Über die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas.

Von Fr. Fischer.

Die Glasstücke wurden in nächster Nähe einer Quarz-Quecksilberlampe angebracht, die Luftschicht zwischen Quarz und Glas wurde gelegentlich durch Wasserstoff ersetzt. Ferner wurden die Gläser, die sich bisweilen auf 200° erhitzten, gegen wasserdurchflossene Röhren ausgetauscht; in beiden Fällen wurde das Ergebnis nicht wesentlich beeinflußt. Die Spannung der Lampe bewegte sich zwischen 17 und 18 V. Aus diesem Grunde und in Anbetracht der Art des Vakuums in einer brennenden Quecksilberdampflampe dürften die erzielten Resultate nicht Kathoden- oder Röntgenstrahlen, sondern lediglich dem ultravioletten Lichte zuzuschreiben sein. Von den 8 Glassorten blieben 4 unverändert, die anderen wurden lebhaft violett gefärbt, und der Beginn der Färbung war schon nach 1/4 Std. wahrzunehmen. Folgende Glassorten färbten sich: Gewöhnliches Thüringer Glas; Apparatenglas Greiner & Co., Stützerbach i. Th.; Apparatenglas von Bock & Fischer, Ilmenau i. Th.; Normalthermometerglas von Schott und Gen., Jena. — Ungefärbt blieben: Jenaer Verbrennungsrohr Schott und Gen., Jena; Duraxglas, Schott und Gen., Jena; deutsches Bleiglas; englisches Bleiglas. — Die gefärbten Gläser enthielten Mangan (grüne Manganatschmelze). Über eine ähnliche Beobachtung hat Sir William Crookes[1]) nach seinen Studien über die Färbung von Glas durch natürliche Sonnen- und andere Strahlen Erklärungen abgegeben. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 946.) γ

Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems.

Von A. Werner.

Aus einer vom Verf. vorgeschlagenen tabellarischen Anordnung geht hervor, daß das ganze System aus einer bestimmten Anzahl, wahrscheinlich stets paarweise wiederkehrender und immer mehr Elemente umfassender Perioden besteht. Bis jetzt lassen sich 4 verschiedene Periodenarten erkennen. 1. Eine ganz kleine Periode, von der nur Wasserstoff und Helium bekannt sind; 2. die sich entsprechenden Li- und Na-Perioden, aus je 8 Elementen bestehend; 3. die beiden je 18 Elemente umfassenden Perioden des Kaliums und Rubidiums; 4. zwei Perioden, die man als Cs- und Ra-Periode bezeichnen kann. Berechnet man für die einzelnen Perioden die mittlere Zunahme des Atomgewichtes von zwei aufeinander folgenden Elementen, so ergeben sich folgende Werte:

$$\text{Li-Periode: } 20 - 7{,}03 = \frac{12{,}97}{7} = 1{,}85$$

$$\text{Na- „ } 39{,}9 - 23{,}05 = \frac{16{,}85}{7} = 2{,}4$$

$$\text{K- „ } 81{,}12 - 39{,}15 = \frac{42}{17} = 2{,}47$$

$$\text{Rb- „ } 128 - 85{,}4 = \frac{42{,}6}{17} = 2{,}5$$

Durch das Größerwerden der Mittelwerte der Differenzen in den höheren Perioden kann man folgern, daß in der Wasserstoff-Heliumperiode die mittlere Differenz etwa 1,5 betragen wird, so daß hier also höchstwahrscheinlich noch das Prototyp der negativen Elemente fehlt. Stellt man nun die Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden zusammen, so zeigt sich, daß die Zahl der Elemente periodenweise nach folgender Reihe zunimmt:

1. unbekannte, und 2. Periode (H, ? He): je 3 Elemente

3. und 4. Periode {Li-, Na-} > Periode: je 8 Elemente $= 3 + 5$

5. und 6. „ {K-, Rb-} > „ : je 18 „ $= 3 + 5 + 2{,}5$

7. und 8. „ {Cs-, Ra-} > „ : je 33 „ $= 3 + 5 + 2{,}5 + 3{,}5$

Die Zahl der Elemente in den einzelnen Perioden nähme demnach nach folgender Reihe zu: 1×5, 2×5, 3×5; denn daß die Zahl der in der 7. Periode neu hinzukommenden Elemente tatsächlich 15 sein muß, ergibt sich auch aus dem zwischen Baryum und dem noch unbekannten Homologen des Yttriums für diese Elemente zur Verfügung stehenden Atomgewichtsintervall. Aus der Atomgewichtskurve der seltenen Erdmetalle ist, besonders nach C. Benedicks[2]), zu schließen, daß diese Elemente einer einheitlichen großen, mit dem Cäsium beginnenden und vorderhand mit dem Wismut abschließenden Periode angehören. Eine Schwierigkeit, der die Einreihung bestimmter Elemente begegnet, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Eigenschaften gewisser Elemente nicht mit denjenigen übereinstimmen, die ihnen auf Grund ihres Atomgewichtes und ihrer sich daraus ableitenden Stellung im periodischen System zukommen sollten. Derartige Unregelmäßigkeiten sind bis jetzt an vier verschiedenen Stellen des natürlichen Systemes festgestellt:

Argon	Kalium	Co	Ni	Te	J	Nd	Pr
39,9	39,15	59,0	58,7	127,6	126,85	143,6	140,5

Wie aus den Zahlen hervorgeht, machen sich diese Diskontinuitäten in einer rückläufigen Richtung der Atomgewichtskurve geltend. Aber auch in diesen Unregelmäßigkeiten läßt das natürliche System eine bestimmte Regelmäßigkeit erkennen. Verf. glaubt, hiermit eine einfachere Übersicht der Elemente zu gewinnen, wenn er nur ihre Hauptcharaktere berücksichtigt. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 914.) γ

Über die Beschleunigung der Chlorentwickelung aus Kaliumchlorat und Salzsäure durch Gegenwart von Platin, ein Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Chloratbildung.

Von H. Sirk.

Verf. hat, indem er sich der von Sand[3]) angewendeten Versuchsweise bediente, den Einfluß von kleinen Mengen metallischen Platins auf die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Salzsäure in wässeriger Lösung untersucht und gefunden, daß sie durch dieses Metall beschleunigt wird. Diese Beschleunigung bezieht sich offenbar auf die das Tempo der Gesamtreaktion angebende, am langsamsten verlaufende Teilreaktion $ClO'_3 + 2H^{\cdot} + 2Cl' = OCl' + 2HOCl$. Namentlich erwies sich Platinmohr in hohem Grade wirksam, und es konnte seine beschleunigende Wirkung durch Schütteln in hohem Grade verstärkt werden. Da nun die obige Reaktion durch Gegenwart von Platin beschleunigt wird, so wird es auch die umgekehrte, nämlich die Bildung von Chlorationen durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochloritionen. Damit ist ein neuer Gesichtspunkt für die bei der Chloralkali-Elektrolyse eintretende Chloratbildung gegeben, da diese fast ausschließlich mit Platinelektroden ausgeführt wird. (Ztschr. Elektrochem. *1905*. **11**, 261.) *d*

[1]) Chem.-Ztg. *1905*. **29**, 161.

[2]) Ztschr. anorg. Chem. *1904*. **39**, 41. [3]) Chem.-Ztg. Repert. *1905*. **29**, 25.

Die Arsensäureanhydrid-Katalyse des Schwefeltrioxyds.

Von E. Berl.

Auf Anregung von Lunge hat Verf. nach einer genauen Methode die Geschwindigkeit der Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ unter Anwendung von Arsensäureanhydrid als Katalysator bestimmt. Er fand dabei die Beobachtung von Lunge und Reinhardt bestätigt, daß das Arsensäureanhydrid ein dem Eisenoxyd gleicher Katalysator ist, dessen katalytische Kraft anfangs abnimmt, um nach einiger Zeit konstant zu werden. Als günstigster Wassergehalt der Gase zeigte sich der Feuchtigkeitsgrad, den die Gase nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure besitzen. Ein darüber hinausgehender Feuchtigkeitsgehalt wirkt sehr schädlich und beeinflußt die Reaktion ungünstig. Die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten ergibt in den untersuchten Temperaturgrenzen von 310—510° für je 10° Temperatursteigerung die Werte 1,4—1,1, wodurch der Diffusionsvorgang als langsamer verlaufender Teilvorgang erscheint. Einen stark hemmenden Einfluß übt Schwefelsäureanhydrid auf die Temperatur aus, der sich durch die Beeinflussung des Diffusionsvorganges infolge seiner höheren Dichte und Beteiligung an der Gashautbildung wegen seiner leichten Kondensierbarkeit erklären läßt. Auch Kohlensäure zeigte sich derartig reaktionshemmend. Eine Geschwindigkeitssteigerung gegenüber dem hochprozentigen stöchiometrischen Gemisch erzielte die Zumischung von überschüssigem Schwefeldioxyd oder Sauerstoff. — Als bemerkenswertes Ergebnis führt Verf. noch an, daß bei den Temperaturen von 300—500°, die zur Verwendung gelangten, das Glas durch Schwefelsäureanhydrid angegriffen wird. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **44**, 267.) ϑ

Notiz über Ionengeschwindigkeit.

Von S. Tijmstra Bz.

Notiz über Ionengeschwindigkeiten.

Von H. Danneel.

In der ersten Notiz macht Verf. darauf aufmerksam, daß der von ihm aus den Leitfähigkeitsmessungen auf mathematischem Wege abgeleitete Schluß, in absolutem Methylalkohol besitze das Oxymethylion eine größere Wanderungsgeschwindigkeit als das Hydroxylion, eine Stütze für dieselbe, von Dempwolff aus seinen Untersuchungen abgeleitete Annahme, daß das Oxymethylion in Methylalkohol eine große Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, bilde. In der zweiten spricht Danneel seine Meinung darüber dahin aus, daß die große Beweglichkeit von $H^{\cdot}$ und OH' in Wasser und von $H^{\cdot}$ und CH_3O' in Alkohol insofern eine scheinbare ist, als sie nicht in derselben Weise mit der Reibung zusammenhängt wie die der anderen Ionen, indem die Ionen eines nur teilweise dissoziierten Salzes infolge der Anwesenheit der undissoziierten Molekeln, an die sie ihre Ladung abgeben, die nun von dem der Kathode zugewandten Atome der Molekel weiter transportiert wird, eine scheinbare Beweglichkeitserhöhung erfahren. (Ztschr. Elektrochem. *1905.* **11**, 249.) *d*

Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen.[4])

Von E. Mohr.

Zum Verständnis des Kippingschen[5]) Spaltbarkeits- oder Asymmetriebeweises erläutert Verf. kurz folgendes: Handelt es sich z. B. um die Aufgabe, nachzuweisen, daß irgend eine Säure eine razemische Verbindung oder ein inaktives Gemenge ist („äußerlich kompensierte" Substanzen), so wird das Chlorid dieser Säure mit irgend einem äußerlich kompensierten Alkohol, primären oder sekundären Amin in Reaktion gebracht, so daß ein Ester oder ein substituiertes Säureamid entsteht. War das Säurechlorid äußerlich kompensiert, so ist das Reaktionsprodukt ein Gemisch zweier äußerlich kompensierter strukturidentischer, aber stereoisomerer Substanzen, die auf Grund ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften getrennt und isoliert werden können. Daß hier zwei äußerlich kompensierte Reaktionsprodukte entstehen, ist auf Grund folgender Überlegung einzusehen: Sowohl das links- wie das rechtsdrehende Säurechlorid reagiert mit links- und rechtsdrehendem Amin bezw. Alkohol, folglich entstehen folgende 4 optisch aktive Reaktionsprodukte: 1. dS + dA, 2. dS + lA, 3. lS + dA, 4. lS + lA. 1 und 4, bezw. 2 und 3 sind paarweise enantiomorph und treten daher zu je einer äußerlich kompensierten Substanz zusammen, denn auch hier entstehen genau gleiche Mengen enantiomorpher Substanzen. Die Entstehungsgeschwindigkeiten sind 1 = 4 und 2 = 3, und auch diese Tatsache steht mit früheren Erfahrungen in Übereinstimmung. — Verf. weist auf einen Fall hin, der bei Anwendung des Verfahrens gelegentlich Mißerfolge bedingt. Beide Reaktionsprodukte entstehen event. in nicht allzu verschieden großen Mengen, dagegen zeigen ihre physikalischen Eigenschaften so geringe Unterschiede, daß aus diesem Grunde die Trennung mißlingt. Für den Kippingschen Spaltbarkeitsbeweis können außer der Ester- und Amidbildung auch noch andere ähnliche Reaktionen, Hydrazonbildung usw., verwendet werden, die Salzbildung ist, trotz ihrer Einfachheit, nach Versuchen von Marckwald und Kipping im allgemeinen eine unbrauchbare Methode. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit seines Verfahrens läßt Verf. ihm bekannt gewordene Beispiele mit allen wesentlichen Angaben folgen. Während es sich bei dem älteren Spaltbarkeitsbeweise fast immer um den Nachweis handelte, daß aus der zu unterscheidenden inaktiven Substanz mit n asymmetrischen Atomen mindestens eine optisch aktive Substanz mit n asymmetrischen Atomen isoliert werden kann, können nach Kipping aus einer inaktiven Substanz mit n asymmetrischen Atomen bei geeigneten synthetischen Prozessen zwei strukturidentische inaktive Substanzen mit n + 1 asymmetrischen Atomen entstehen. Im speziellen Teile seiner Arbeit macht Verf. dann genaue Angaben über die Prüfung des besprochenen Prinzipes. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **71**, 305.) *γ*

[4]) D. chem. Ges. Ber. *1904.* **37**, 2702; 3470; Chem.-Ztg. Repert. *1904.* **28**, 249.
[5]) Journ. Chem. Soc. *1901.* **79**, 442; *1904.* **85**, 438.

Apparat zum Erhitzen von Substanzen im Vakuum bei konstanten Temperaturen. Von W. R. Hodgkinson und A. H. Coote. (Chem. News *1905.* **91**, 194.)

Über Quecksilbernitroform; ein Beitrag zur Konstitution von Salzlösungen. Von H. Ley. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 973.)

Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von W. Herz und H. Fischer. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1138.)

Chemische Lichtwirkungen. VIII. Mitteilung. Von G. Ciamician und P. Silber. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1176.)

Die Molekulargröße der Knallsäure. Von L. Wöhler. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1357.)

Über den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation. Von Ed. Schaer. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 198.)

Untersuchungen über physikalische Zustandsänderung der Kolloide. 4. Mitteilung: Eiweißfällung durch Schwermetalle. Von Wolfgang Pauli. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905.* **6**, 233.)

2. Anorganische Chemie.

Herstellung reinen Stickstoffes aus Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul mit Ammoniak.

Von G. P. Baxter und C. H. Hickey.

Entsprechend den Gleichungen:

$$3NO_2 + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$$
$$6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$$

haben die Verf. Versuche zur Herstellung reinen Stickstoffes mit guten Ergebnissen unternommen. Im ersten Falle, beim Stickoxyd, geht die Umsetzung mit der ganzen Heftigkeit einer Knallgasexplosion vor sich, die jedoch die Verf. durch geeignete Vorrichtung bei der Herstellung beseitigten. Beim Stickoxyd dagegen verläuft die Umsetzung schon vollständig, wenn das Gemisch in Gegenwart eines Katalysators auf eine hohe Temperatur erhitzt wird. Die Verf. geben eine ausführliche Schilderung ihrer Arbeitsweisen und der zu beobachtenden Punkte, die zur Erzielung reinen Stickstoffes notwendig sind. (Amer. Chem. Journ. *1905.* **33**, 300.) ϑ

Zersetzung des Ammoniaks bei hohen Temperaturen.

Von A. H. White und Wm. Melville.

Die Temperatur des Beginnes der Ammoniakzersetzung liegt bei ungefähr 450° C. Die bereits von anderen ausgesprochene Ansicht, daß die Zersetzung des Ammoniaks nicht umkehrbar ist, wird von den Verf. bestätigt, die so eine Wiedervereinigung des Stickstoffes und Sauerstoffes für ausgeschlossen halten. Die Zersetzung muß daher theoretisch bei genügender Reaktionszeit eine vollständige sein. Gase, wie Kohlenoxyd und Wasserdampf erhöhen die Zersetzungsmenge noch etwas. Die Menge des bei den Versuchen der Verf. sich bildenden Cyans war eine äußerst kleine. Der Einfluß der Natur der heißen Oberflächen, wie z. B. Porzellan oder Glas, ist ein so großer, daß die Annahme begründet erscheint, daß die Zersetzung in Zusammenhang steht mit dem Auftreffen der Ammoniakmolekel auf die feste Oberfläche. An rauhen Oberflächen wird ein größerer Teil der aufprallenden Molekeln zersetzt als an einer glatten Oberfläche. Experimentell ließ sich nachweisen, daß das Ammoniak bei Berührung mit einem heißen Glasrohre nur langsam zersetzt wird, während bei der gleichen Temperatur und Berührung einer gleich großen Porzellanoberfläche die Zersetzung eine fünfmal so starke ist. Hieraus ergibt sich, daß bei der trocknen Destillation der Kohle die Ammoniakzersetzung verhindert werden kann durch Einhalten einer niedrigen Temperatur und dann auch durch Abkürzen der Zeit, während der die bei Rotglut entstandenen Gase mit rauhen Substanzen (wie Koks und feuerfesten Retorten) in Berührung kommen. So würde das Einführen von blauem Wassergas in die Retorten, wie im Verfahren von Lewes, durch schnelles Verdrängen der Gase die Ammoniakzersetzung verringern. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 373.) ϑ

Zur Kenntnis der Flußsäure. I. Teil.

Von E. Deussen.

Infolge der Verwendung der Flußsäure in den verschiedensten Gebieten der Industrie hat Verf. in Anbetracht der sich teilweise noch recht widersprechenden Angaben über diese Säure eine vollständig ex-

perimentelle Prüfung der Wirksamkeit des H-Ions der Flußsäure ausgeführt und zwar mittels der Rohrzucker-Inversionsmethode. Die Inversion des Rohrzuckers durch vom Verf. selbst rein hergestellte Flußsäure mittels der Neutralisationsmethode zeigte, daß diese Säure mit Recht zu den schwachen Säuren gerechnet werden muß. Bezüglich der Leitfähigkeit von Flußsäurelösungen (Gehaltsbestimmung titrimetrisch mit Barytlösung) ergaben die Versuche, daß bei der Flußsäure ein genauer Parallelismus zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit stattfindet. Die Säure ist um ein geringes schwächer als die Phosphorsäure von gleicher Normalität. Die Inversionskonstante der Flußsäure schließt sich in ihrem Verhalten der der schwach dissoziierten Ameisensäure an und besitzt nicht den Typus der zweibasischen Schwefelsäure. Die Flußsäure ist weder eine ausgesprochen einbasische noch zweibasische Säure; sie nimmt eine Zwischenstellung ein. Verf. hat spurenhafte Verunreinigungen der Flußsäure durch Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure (bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen) qualitativ sicher nachgewiesen; selbst quantitative Bestimmungen dieser Verunreinigungen, die analytisch-chemisch nicht nachweisbar sind, sind nach dem Verf. sogar durchführbar. Es wird dann eine Reihe von Angaben gebracht, an Hand deren die Reinheit einer Säure, die zu Untersuchungen benutzt werden soll, genau und sinngemäß geprüft werden kann. Bei Nachprüfung der Spohrschen Angaben[6]) über die Inversionsgeschwindigkeit der Kieselfluorwasserstoffsäure fand Verf. diese nicht genau. Zum Schlusse der Arbeit werden die Versuche nach der direkten Polarisationsmethode wiedergegeben, die gute Ergebnisse lieferten und sich zur Untersuchung bisher wenig erforschter Gebiete sehr wohl eignen. Der von Verbriese gemachte Vorschlag der Einführung der Flußsäure in die Rübenzuckerfabrikation dürfte wohl wenig Aussicht auf Erfolg haben. Die Prüfung einer wässerigen $\frac{n}{1}$-Lösung des Handelsfluorammoniums (das zur chemischen Analyse benutzt wird) ergab, daß dieses bei 25° C. keine meßbaren H-Ionen besitzt. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **44**, 300.) ϑ

Die Existenz eines scharf bestimmten Bleikaliumsulfates.

Von F. G. Belton.

Der unangenehme Umstand, bei der Bestimmung von Bleisulfat in Gegenwart von Kaliumsalzen häufig zu hohe Ergebnisse zu finden, führte Verf. zur Untersuchung der Fällungsbedingungen. Es zeigte sich hierbei, daß es zur Erzielung reiner Bleisalzfällungen bei Überschuß an Kalisalzen in den Lösungen durchaus nötig ist, die Fällung in der Siedehitze vorzunehmen bei gleichzeitiger Verwendung von Schwefelsäure im Überschuß. Bei Nichtbeachtung dieser wichtigen Punkte stammen die zu hohen Resultate von einem mitausgefällten Doppel-Bleikaliumsulfat $PbK_2(SO_4)_2$ her. (Chem. News *1905.* **91**, 191.) ϑ

Zur Darstellung von Calcium.
Erwiderung an die Herren Danneel und Stockem.

Von O. Ruff und W. Plato.

In einer Anmerkung zu einer Arbeit über die Stellung der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Spannungsreihe bei hohen Temperaturen[7]) hatten Danneel und Stockem die Ansicht ausgesprochen, daß das Patent der Verf., Nr. 153731, insoweit es den Zuschlag von Calciumfluorid empfehle, durch ein englisches Patent bereits überholt sei. Die Verf. weisen nach, daß dies nicht der Fall ist, was eine zugefügte Anmerkung Danneels billigt. (Ztschr. Elektrochem. *1905.* **11**, 263.) *d*

Einige Anwendungen von metallischem Calcium.

Von E. Beckmann.

Löst man Nitrobenzol in 95-proz. Alkohol und erhitzt auf Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid- bezw. Kupfersulfatlösung unter Umrühren mit Calcium, so erhält man Azoxybenzol in fast theoretischer Ausbeute; in salzsaurer alkoholischer Lösung ging die Reduktion bis zum Anilin. Oxime gaben in saurer wie alkalischer Lösung Amine, Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung Sulfinsäure, in saurer Thiophenol. Die Grignardsche Reaktion vermag das Calcium ebenfalls hervorzubringen. Erhitzt man Jodbenzol in absolut-ätherischer Lösung mit möglichst fein verteiltem Calcium unter Zusatz einer Spur Jod, so geht das Calcium in ein hellbraunes Pulver über, das in Äther löslich ist. Einleiten von Kohlensäure führt in bekannter Weise zu Benzoesäure:

$$C_6H_5 . CaJ + CO_2 = C_6H_5 . COOCaJ$$
$$C_6H_5COOCaJ + H_2O = JCaOH + C_6H_5 . COOH.$$

Zusatz von Benzaldehyd zur Ätherlösung führt analog der Anwendung von Magnesium zum Benzhydrol. Jodäthyl reagiert viel rascher und liefert in ätherischer Lösung mit Calcium bereits nach 10 Min. langem Erhitzen weißes amorphes, in Äther schwer lösliches Äthylcalciumjodid, das analog reagiert; Anwesenheit von Äther ist zum Eintritt der Reaktion notwendig. In Benzollösung mit Halogenalkyl erhitzt, bleibt Calcium unverändert. Nach dem Goldschmidtschen Verfahren[8]) sind auch Metalloxyde bezw. Sulfide mit Erfolg durch fein verteiltes Calcium zu Metallen reduziert worden.. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 904.) γ

[6]) Journ. prakt. Chem. *1885.* **32**, 42.
[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1905.* **29**, 113.
[8]) Lieb. Ann. Chem. *1898.* **301**, 19.

Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit.

Von H. Grossmann.

Die von Chavastelon[9]) angegebene Methode zur Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit wurde vom Verf. nachgeprüft, der jedoch fand, daß dieses Trennungsverfahren bei geringem Thorgehalt, wie ihn der Monazitsand zeigt, praktisch unbrauchbar ist. Verf. fand, daß neutrales Natriumsulfit die dreiwertigen Ceriterden quantitativ als neutrale Sulfite ausfällt, während Thorium- und Zirkoniumsalze im Überschuß des Fällungsmittels leicht lösliche gallertartige Niederschläge basischer Sulfate liefern. In der Lösung des Thoriumsalzes ist die Existenz komplexer Alkalithoriumsulfite anzunehmen; in festem Zustande wurde das Salz

$$Th_2(OH)_2(SO_3)_3 . 2Na_2SO_3 + H_2O$$

isoliert. Aus der Lösung in Kaliumsulfit ließ sich die Verbindung $Th(OH)_2SO_3 . 2 K_2SO_3 + H_2O$ abscheiden. Neutrales Ammoniumsulfit fällt verdünnte Lösungen von Thoriumnitrat als basisches Sulfit. Zirkonnitrat gibt mit überschüssigem Sulfit eine klare Lösung, aus der sich nach 12 Std. gallertartiges Ammoniumzirkonsulfit abscheidet. Eine Tendenz zur Bildung von Alkalidoppelsulfiten ist bei den stärker basischen Ceriterden nicht vorhanden. Die Löslichkeit der Hydroxyde in wässerigem Schwefeldioxyd nimmt in folgender Reihe ab: Ce, Di, La, Th. Bei Gegenwart freier Säure fallen die Sulfite beim Erwärmen als neutrale Salze aus. (Ztschr. anorgan. Chem. *1905.* **44**, 229.) ϑ

Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride.

Von E. Wedekind.

Durch Verwendung des aluminothermischen Verfahrens bezw. der dabei erzeugten Temperaturen für synthetische Zwecke, besonders für die Gewinnung von Verbindungen von Metalloiden mit Metallen gelang Verf. die Reaktion zwischen geschmolzenem Mangan und amorphem Bor (1 Atom Mangan auf 1 Atom Bor). Er erhielt einen kristallinischen spröden Regulus, der das Bor an das Metall gebunden enthielt und mit warmem Wasser eine lebhafte Borwasserstoffentwicklung veranlaßte. Der so erhaltene Körper zeigt einen Mangangehalt bis zu 82,3 Proz. Wurde über das Rohprodukt bei Dunkelrotglut wiederholt ein kräftiger Chlorstrom geleitet, so wurden die noch vorhandenen Agentien in Chloride ($MnCl_2$ und BCl_3) übergeführt, während ein schwarzer, kristallinischer Körper hinterbleibt, welcher gegen Chlor sehr widerstandsfähig ist, durch Wasser aber langsam zerlegt wird, in verdünnter Salzsäure fast ohne Rückstand löslich ist und einen Mangangehalt zeigt, dessen Mittelwert aus verschiedenen Proben MnB_2 entspricht. Dieses wird durch schmelzendes Kali unter Bildung von Manganat und Borat aufgeschlossen. Es entwickelt mit verdünnten Säuren so lebhaft Borwasserstoff, daß es wahrscheinlich an Stelle von Bormagnesium zur Gewinnung und zum Studium der Borwasserstoffe dienen kann. Manganborid ist selbst bei mäßigem Erhitzen an der Luft beständig. Das vom Verf. dargestellte Präparat hat sowohl im Aussehen, wie seinem Verhalten nach die größte Ähnlichkeit mit dem von Binet du Jassoneix gewonnenen, nur daß letzteres schon beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zersetzung schmolz. Die Bildung des Borides geht am besten vor sich, wenn das Mangan im Entstehungszustande mit dem Bor zusammentrifft. — Der experimentelle Teil behandelt folgende Reaktionen: 1. Einwirkung von Mangan auf Bor bei den Temperaturen des Goldschmidt-Verfahrens; 2. Darstellung des Manganborides MnB aus Manganoxyduloxyd im elektrischen Ofen; 3. Darstellung des Borides MnB aus den Elementen im elektrischen Ofen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1228.) γ

Perzinnsäuren und Perstannate.

Von S. Tanatar.

Aus Zinnchloridlösung durch Soda gefällte, gut gewaschene und stark abgepreßte Zinnsäure reibt Verf. mit der doppelt so großen Menge 30-proz. Hydroperoxyd, wie theoretisch nötig ist, zusammen. Die kleisterartige undurchsichtige Masse wird auf dem Wasserbade bei 70° bis zum Rissigwerden getrocknet. Nach dem Stehenlassen im Exsikkator während einiger Tage ergibt sich ein amorphes weißes Pulver von der Zusammensetzung $HSnO_4 + 2 H_2O$. Die Säure verliert im Exsikkator langsam Wasser und Sauerstoff und löst sich nur spurenweise in Wasser, das sie in Hydroperoxyd und Zinnsäure zersetzt, bis ein Gleichgewicht zwischen umkehrbaren Reaktionen sich herstellt. Bei 100° getrocknet, liefert die Säure $H_2Sn_2O_7 + 3 H_2O$. Von Perstannaten gelang bis jetzt die Darstellung von Kalium- und Natriumperstannat. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1184.) γ

Über das Chlorzink. Studien über die Löslichkeit der Salze. XIV.

Von F. Mylius und R. Dietz.

Das Zinkchlorid kann aus wässerigen Lösungen kristallisiert erhalten werden als wasserfreies Salz und in hydratischen Formen mit 1, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, 3 und 4 Mol. Wasser. Die Existenz eines kristallisierten Dihydrates konnte nicht bestätigt werden. Die Löslichkeitskurven der beobachteten 6 Salzmodifikationen führen zu Schnittpunkten. Die Übergänge sind sämtlich reversibel im Gegensatz zu der früheren Auffassung über das Monohydrat. Das 3- und das $2\frac{1}{2}$-Hydrat zeigen rückläufige

[9]) Compt. rend. *1900.* **130**, 781.

Kurven, bei welchen anhydrisches Chlorzink als Lösungsmittel gelten kann. 52-proz. Chlorzinklösung läßt sich bis —62° abkühlen, ohne zu erstarren (kryohydratischer Punkt). 75,5-proz. Lösung bildet eine bei 0° schmelzende eutektische Mischung. Bei starker Abkühlung konz. Salzlösungen führt die Zunahme der Viskosität zu der Bildung glasartiger spröder Massen. Die mannigfachen Übersättigungserscheinungen stellen das Zinkchlorid dem von Roozeboom[10]) studierten Eisenchlorid an die Seite; wie bei diesem sind neben stabilen auch mehrfache labile Gleichgewichtserscheinungen herstellbar; bei 0° gelang es, 7 verschiedene Systeme nachzuweisen, für welche die gesättigten Lösungen zwischen 81 und 67, 5 Proz. im Salzgehalt schwanken. Der für 0° darstellbare Einfluß des Kristallwassers auf die Löslichkeit des Chlorzinkes ergibt bei zunehmendem Wassergehalt des Bodenkörpers: a) eine Abnahme in der Konzentration der gesättigten Lösungen; b) eine starke Zunahme der Massenlöslichkeit der Kristalle, bezogen auf die Gewichtseinheit des hinzutretenden Wassers, c) eine regelmäßige Verringerung des Überschusses vom Lösungswasser über das Kristallwasser. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 921.) γ

Über komplexe Verbindungen des fünfwertigen Vanadins mit vierwertigen Elementen.

Von W. Prandtl.

Die für Verf. in Betracht kommende natürliche Vanadinverbindung, vom chemischen Standpunkte aus auch eine der bemerkenswertesten, ist der Ardennit: $[SiO_2]_2.(V,As)_2O_5.[(Al,Fe)_2O_3]_5.[(Mn,Mg,Ca,Fe)O]_{10}.[H_2O]_6$. Das natürliche Vorkommen dieses Minerals, sowie sein analytisches Verhalten von Lösungen, die neben vierwertigen Elementen Vanadinsäure enthalten, machten es sehr wahrscheinlich, daß das 5-wertige Vanadin dazu neigt, mit 4-wertigen Elementen komplexe Verbindungen zu bilden. Folgende Körper hat Verf. bisher dargestellt: Die vanadinselenige Säure, $3V_2O_5.4SeO_2.4H_2O + 6$ Wasser bezw. $3V_2O_5.4SeO_2.4H_2O + 10$ Wasser; rotes Ammoniumvanadinselenit, $6V_2O_5.5SeO_2.4(NH_4)_2O.13H_2O$; rotes Kaliumvanadinselenit, $6V_2O_5.5SeO_2.4K_2O.13H_2O$; gelbes Ammoniumvanadinselenit, $3V_2O_5.6SeO_2.3(NH_4)_2O.2H_2O$; gelbes Kaliumvanadinselenit, $3V_2O_5.6SeO_2.3K_2O$ bezw. $V_2O_5.2SeO_2.K_2O$. Das gelbe Natrium- und das Lithiumsalz konnten ihrer leichten Löslichkeit halber, ebenso wie auch die roten Salze dieser Basen nicht analysenrein erhalten werden. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1305.) γ

Zur Kenntnis der Hexahydroxylaminkobaltisalze.

Von A. Werner und E. Berl.

Aus vergleichenden Untersuchungen entnahmen die Verf., daß die meisten Ammoniak- und Aminkobaltiverbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin Reaktionsprodukte liefern, die beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure Hexahydroxylaminkobaltchlorid entstehen lassen. Die Ausbeute war allerdings gering. Das ebengenannte Salz und die aus ihm dargestellten anderen Salze zeigen vollständige Analogie mit den schon längst bekannten Hexamminkobaltsalzen (Luteosalzen). Von schön gelber Farbe sind sie in reinem Zustande ziemlich lange haltbar, unrein dagegen außerordentlich leicht zersetzlich. Sulfat und Chlorid sind am beständigsten, Bromid und Nitrat zersetzen sich spontan. Sämtliche Säurereste sind in wässeriger Lösung abdissoziiert, und die für die Verbindungsreihe charakteristischen Reaktionen erfolgen, indem das ganze komplexe dreiwertige Radikal $[Co(NH_2.OH_6)]$ von einem Salz in das andere übergeht. Die Hydroxylaminmolekeln haben durch den Eintritt in das komplexe Radikal ihre Reaktionsfähigkeit zum größten Teile verloren, immerhin ist mit Aldehyden usw. noch eine Einwirkung zu erzielen, ohne jedoch zu wohldefinierten Verbindungen zu gelangen. Somit sind nun 4 Reihen von Luteosalzen bekannt:

$$[Co(NH_3)_6]X_3,\ \left[Co\begin{pmatrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{pmatrix}_3\right]X_3,$$

$$\left[(H_3N)_2Co\begin{pmatrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{pmatrix}\right]X_3,\ [Co(NH_2.OH)_6]X_3.$$

Alle diese Salze sind gelb gefärbt; in ihren wässerigen Lösungen sind die Eigenschaften des Kobaltes und der mit ihm zum komplexen Radikal vereinigten Stickstoffverbindungen verdeckt, dagegen erweisen sich alle als Salze starker dreiwertiger Basen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 893.) γ

Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide.

Von A. Gutbier und G. Hofmeier.

In vorliegender Arbeit geben die Verf. ihre Untersuchungen über die Kolloide des Wismuts, Kupfers und Quecksilbers wieder. Mit Hilfe einer verdünnten Gummilösung und einiger Tropfen unterphosphoriger Säure wurde beim Erwärmen mit Wismutchloridlösung eine tief braun gefärbte kolloidale Lösung in der Hitze erhalten. Durch Schütteln mit Baryumsulfat oder Tierkohle wurde das Hydrosol zerstört; durch Eindampfen ließ sich die kolloidale Lösung unzersetzt stark konzentrieren. Beim Erkalten wurde jedoch die Flüssigkeit wasserklar, aber beim Erwärmen entstand wiederum das dunkelbraun gefärbte Wismutsol. Die hierbei vorherrschenden Verhältnisse ließen sich nicht genau ergründen. Wahrscheinlich oxydiert sich das kolloidale, in feinster Verteilung vorhandene Wismut an der Luft leicht und wird von der vorhandenen Säure wieder aufgelöst. Die unterphosphorige Säure und die Salzsäure lassen sich auch wahrscheinlich durch die Dialyse schwer entfernen, so daß beim Erwärmen wieder Reduktion und somit Hydrosolbildung auftritt. Beim Kupfer haben die Verf. mit Hydrazinhydrat und ammoniakalischer Kupfersulfatlösung ein Hydrosol erhalten, daß bei anhaltendem Erhitzen metallisches Kupfer abscheidet. Bei Gegenwart von Gummi arabicum erhielten die Verf. dieses Sol in noch besserem Zustande. Unter Luftabschluß hält sich das kolloidale Kupfer eine Zeitlang, jedoch verliert die Flüssigkeit bei Lufteinwirkung infolge leichter Oxydierbarkeit ihren charakteristischen rotbraunen Schimmer und erscheint endlich als eine klare grüne bis grüngelbe Flüssigkeit. Das flüssige Hydrosol des Quecksilbers haben die Verf. bei Verwendung von Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchloridlösungen bei Gegenwart von Gummi arabicum vorübergehend in Gestalt einer braunen Flüssigkeit erhalten. Wegen der recht geringen Beständigkeit der letzteren verliefen aber diese Versuche, wie auch alle ähnlichen, ganz ergebnislos. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **44**, 225.) ϑ

Fällung von Gold in kristallinischer Form.

Von R. Dykes.

Aus einem Gemisch von Urannitratlösung ($UO.NO_3$) und Goldchloridlösung ($Au\ Cl_3$) wurde nach einer vom Verf. genau beschriebenen Weise (unter Verwendung von Äther) ein kristallinischer Goldniederschlag erhalten. Unter dem Mikroskop zeigte sich dieser im reflektierten Licht als prächtig leuchtende, messinggelbe Kristalle, die bei einer Größe von 0,01 mm bis 0,05 mm gut ausgebildet sind. In starker Salz- oder Salpetersäure sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in Königswasser. Es wurden dann Versuche angestellt mit Urannitrat und Goldchlorid, auch mit Methyläther und Goldchlorid allein, jedoch wurde Gold nur in amorpher Form ausgeschieden. Daß die Reduktion des Goldchlorides durch den Äther bewirkt wird, zeigte sich dadurch, daß eine Ätherlösung von Goldchlorid, in fest verschlossenem Gefäß einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, glänzende, scharfe Goldkristalle ausschied. (Chem. News *1905.* **91**, 180.) ϑ

Eine neue Jodverbindung des Osmiums.

Von E. P. Alvarez.

Verf. hat eine neue Jodverbindung des Osmiums, J_2Os2JH, dargestellt, die beim Lösen eine schöne smaragdgrüne Farbe annimmt. Sie ist löslich in Wasser, noch leichter in wasserfreiem Schwefeläther und unlöslich in Benzol und Chloroform. — Die Reaktion dieser neuen Osmiumverbindung ist so charakteristisch und von so außergewöhnlicher Schärfe, daß sie zur kolorimetrischen Bestimmung von Milliontel Grammen Osmium noch ausreicht. Setzt man zu 2 ccm einer Kaliumjodidlösung 20 Tropfen Salzsäure (besser noch Salpetersäure) und gibt zu dieser in der Kälte bereiteten Lösung 1 Tropfen ($^1/_{20}$ ccm) der wässerigen Osmiumsuperoxydlösung, so entsteht nach kurzem Umschütteln (ungefähr 1 Min.) die charakteristische smaragdgrüne Färbung der Osmiumjodverbindung, entsprechend der Gleichung: $OsO_4 + 10JH = J_2Os,2HJ + 4H_2O + 3J_2$. Aus der Versuchsreihe ergibt sich dann, daß nicht nur die Jodwasserstoffsäure allein ein gutes qualitatives und quantitatives Reagens auf Osmiumverbindungen ist, sondern daß die letzteren, besonders das Superoxyd, auch gleichfalls ein solches für die Jodide in Gegenwart von Chloriden und Bromiden abgeben. (Chem. News *1905.* **91**, 172.) ϑ

Über gelöschten Kalk und Bleichpulver. Von L. Reuter. (Pharm. Review *1905.* **23**, 125.)

Über eine Grenzreihe der Dikobaltiake. Von A. Werner und R. Feenstra. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 923.)

3. Organische Chemie.

Ersatz von an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen durch die Methylgruppe mit Hilfe von Formaldehyd.

Von W. Eschweiler.

Wenn man Ammoniak oder Ammoniumsalze der Einwirkung von Formaldehyd in der Hitze unterwirft, so werden die Wasserstoffatome nacheinander durch Methyl ersetzt, wobei auf zwei zu ersetzende Wasserstoffatome 3 Mol. Formaldehyd zu verwenden sind:

$$2NH_3 + 3CH_2O = 2H_2N.CH_3 + CO_2 + H_2O$$
$$2NH_3 + 6CH_2O = 2HN(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$2NH_3 + 9CH_2O = 2N(CH_3)_3 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen auf 120—160° ist die Methylierung in mehreren Stunden vollendet. Hexamethylentetramin liefert mit überschüssigem Formaldehyd so als Endprodukt Trimethylamin. Man kann also aus billigen Materialien, Salmiak und Formaldehyd, auf einfache und leichte Weise Trimethylamin herstellen. In ganz analoger Weise lassen sich durch Erhitzen der freien Basen oder von deren Salzen mit Formaldehyd die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 880.) δ

Über die Darstellung von Trimethylamin durch Methylierung von Ammoniak mit Hilfe von Formaldehyd.

Von A. Koeppen.

Verf. berichtet nochmals gesondert über die im vorhergehenden Referate angegebene Darstellungsweise von Trimethylamin. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 882.) δ

[10]) Ztschr. phys. Chem. *1892.* **10**, 487.

Zur Kenntnis der Phosphorigsäureester.

Von A. Arbusoff.

Nach Untersuchung der Präparate, die Verf. nach der Railton-Jaehneschen Methode erhielt, glaubt er, daß die früher in der Literatur beschriebenen Ester der Formel $P(OR)_3$ als ein Gemenge von mindestens zwei oder drei Stoffen aufzufassen sind. Die Darstellung der reinen Ester gelang erst nach fraktionierter Destillation der Rohprodukte unter vermindertem Druck. Die Abscheidung von $P(OR)_2.OH$ und $OP(OR)_3$ ist jedoch nur nach sehr langer Fraktionierung möglich, und um die normalen Ester $P(OC_3H_7)_3$, $P(OC_3H_7)_2.OH$ und $OP(OC_3H_7)_3$ zu erhalten, waren etwa 35 Destillationen erforderlich, bei denen zum Teil besondere Kolben mit Dephlegmator benutzt wurden. Die reinen Ester geben im Gegensatz zu den erwähnten Gemengen gut definierte und kristallisierte Verbindungen mit CuCl, CuBr und CuJ. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1171.) *γ*

Alkylschwefligsaure und alkylsulfonsaure Salze.

Von A. Rosenheim und W. Sarow.

Die Verf. zeigen durch ihre Versuche, daß die sämtlichen untersuchten Derivate der schwefligen Säure, ganz gleichgiltig welcher Konstitution, unter Einwirkung von Jodkalium sich in die beständigsten Verbindungen, in Alkylsulfonate umlagern. Die bei dieser Umlagerung auftretende Gelbfärbung ist nicht auf die Entstehung von freiem Jod zurückzuführen. Weder durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder Äther, noch durch Anwendung von Thiosulfat konnte Jod nachgewiesen werden. Die Farbenerscheinungen bei der Umlagerung erinnern außerordentlich an einige merkwürdige Reaktionen, die in letzter Zeit von verschiedenen Seiten studiert sind. Die Verf. bezweifeln, ob die Strukturformeln der Aldehydbisulfitverbindungen, $R.CH<^{OH}_{O.SO.OM}$, von Reinking, Dehnel und Labhardt[11]) in ihren diesen Gegenstand behandelnden Untersuchungen berechtigt sind, und diese Verbindungen als Derivate einer symmetrischen schwefligen Säure betrachtet werden dürfen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1298.) *γ*

Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

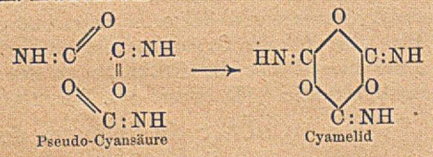
Von O. Stillich.

Bringt man Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure zusammen, so bildet sich zunächst Acetylschwefelsäure, die sich bei höherer Temperatur unter dem Einfluß des überschüssigen Essigsäureanhydrides und der entstandenen Essigsäure in Sulfoessigsäure umlagert. Läßt man das Sulfat der Base bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit — eine Probe mußte 2 Wochen digeriert werden — mit Essigsäureanhydrid stehen oder kocht mit diesem auf, so entsteht acetylschwefelsaures Salz, während bei etwas längerem Sieden dieses in sulfoessigsaures Salz übergeht. Die Reaktion tritt zwar auch bei Eisessig ein, dieser vermag jedoch nicht auf das Sulfat einzuwirken. Andererseits geht das Acetylsulfat beim Erhitzen auf 100° oder beim längeren Liegen infolge der Luftfeuchtigkeit sehr allmählich unter Abspaltung von Essigsäure in das Sulfat über. Zwei $1^1/_2$ Jahre aufbewahrte Präparate hatten sich in dieses verwandelt. Mit Hilfe der Base kann man den Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Acetylschwefelsäure und Sulfoessigsäure feststellen. Bei Innehaltung einer Temperatur bis zu 50° lassen sich viele Acetylierungen glatt durchführen, die bisher nicht glückten. Da Acetylschwefelsäure fähig ist, ihre Acetylgruppe gegen Wasserstoff unter Rückbildung von Schwefelsäure auszutauschen, erklärt es sich, warum so geringe Mengen der letzteren die Acetylierung begünstigen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1241.) *γ*

Über das Cyamelid.

Von A. Hantzsch.

Nebenstehende Formel:



erklärt in der Tat alle Eigentümlichkeiten des Cyamelids. Dieses und pseudo-Cyanursäure sind danach strukturisomere Tricarbimide und deshalb nicht direkt ineinander überführbar. Cyamelid enthält demnach Imidogruppen, kann also eine Stickstoff-Mercuriverbindung erzeugen; es enthält aber keine verschiebbaren Wasserstoffatome und besitzt deshalb nicht die Möglichkeit, Hydroxylgruppen zu bilden, kann also nicht als Pseudosäure fungieren. Es enthält nicht den stabileren Kohlenstoff-stickstoffring der Tricyanderivate, sondern den labileren Kohlenstoff-sauerstoffring der trimolekularen Aldehyde. Es wird leichter als Cyanursäure zu Cyansäure depolymerisiert, bezw. in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Obige Formel läßt auch den langsam verlaufenden Übergang von Cyamelid in Cyanurate als eine kompliziertere Umlagerung erscheinen, die als solche deshalb nicht rückläufig ist und jedenfalls durch die Neigung des Alkalimetalles, sich an Sauerstoff zu binden, hervorgerufen wird. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1013.) *γ*

[11]) D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1069; Chem. Ztg. *1905*. **29**, 264.

Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol.

Von A. Windaus und F. Knoop.

Zinkhydroxydammoniak bildet schon in der Kälte aus Traubenzucker in sehr reichlicher Menge eine sauerstofffreie Base, die sich als α- oder β-Methylimidazol (Methylglyoxalin) $CH_3.C.NH>CH$ erwies. Hierdurch ist eine enge genetische Beziehung zwischen zwei scheinbar so entfernten Klassen geschaffen. Die Verf. nehmen an, daß event. auch die physiologische Synthese der in der Natur verbreiteten Imidazolabkömmlinge auf ähnlichem Wege über die Kohlenhydrate vor sich gehen könnte. Daß Methylglyoxal tatsächlich ein Zwischenprodukt beim Zerfall des Traubenzuckers ist, geht daraus hervor, daß nach der bekannten Synthese von Glyoxalinen aus *o*-Dicarbonylverbindungen, Formaldehyd und Ammoniak sich auch das Methylimidazol aus Methylglyoxal, Formaldehyd und Ammoniak bildet:

Wäre der Formaldehyd ein primäres Spaltungsprodukt, so würde die Synthese von Hexosen aus Formaldehyd einen umkehrbaren Prozeß darstellen. Aus 1 kg Traubenzucker wurden etwa 100 g Methylimidazol gewonnen. Die Verf. geben an, daß sie unter den bereits analysierten anderen Spaltungsprodukten, die bei der Behandlung von Traubenzucker mit Zinkhydroxyd und Ammoniak entstehen, auch Saccharin identifiziert haben. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1166.) *γ*

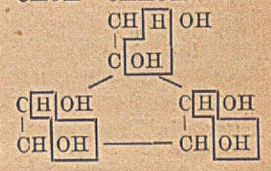
Über die Bildung von Lävulinsäure und von Alkohol aus Zucker.

Von E. Erlenmeyer jun.

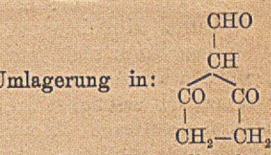
Verf. nimmt die Möglichkeit an, daß sich sowohl aus Aldose, wie aus Ketose in erster Reaktionsphase ein von beiden Körpern verschiedenes identisches Umwandlungsprodukt bildet, welches dann weiter in Lävulinsäure verwandelt wird. Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Formeln erklären:

$$CH_2OH-\overset{*}{C}HOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH\overset{*}{O},$$

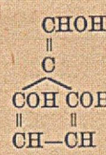
und aus $CH_2OH-\overset{*}{C}O-CHOH-CHOH-CHOH-CH\overset{*}{H}OH$ bildet sich durch innere Aldolkondensation der mit * versehenen Sauerstoff- bezw. Wasserstoffatome das identische Produkt:



Dieses verliert dann die durch die Linien angegebenen 3 Mol. Wasser unter Bildung von



Trihydroxyfulven:



, das durch Umlagerung in:

übergeht, und hieraus entsteht dann durch Aufspaltung Formyllävulinsäure: $CHO-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH$; diese spaltet sich in Lävulin- und Ameisensäure. Die Zucker gehen wahrscheinlich zuerst in Milchsäure und diese dann unter Kohlensäureabspaltung in Alkohol über. Dieselbe Anschauung über die Zersetzung von Traubenzucker ist schon früher von Pinkus, neuerdings von Nef[12]), Windaus und Knoop (*s. vorstehendes Referat*) festgelegt, die unter bestimmten Bedingungen Abkömmlinge des Brenztraubensäurealdehydes erhalten haben. (Journ. prakt. Chem. *1905*. **71**, 382.) *γ*

Zur Kenntnis der Kautschukarten: Über Abbau und Konstitution des Parakautschuks.

Von C. Harries.

Bei dem Abbau des Parakautschuks durch Ozon[13]) entsteht durch Zerlegung des primär entstehenden Ozonides, $C_{10}H_{16}O_6$, nur Lävulinaldehyd bezw. Lävulinsäure; es bildet sich weder Aceton, noch ein anderer Aldehyd oder eine andere Säure. Als ein Nebenprodukt der Lävulinsäure ergab sich ein Superoxyd des Lävulinaldehydes von sauren Eigenschaften und der Formel:

$$\overset{O}{\overset{\|}{O}}:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:\overset{O}{\overset{\|}{O}},$$

und dessen Entstehen läßt sich nach einer neuen Spaltungsweise der Ozonide erklären, die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$(CH_3)_2C:CH.R + O_3 = (CH_3)_2C-CH.R \quad (\dot{O}.O.\dot{O})$$

$$(CH_3)_2C-CH.R \; (\dot{O}.O.\dot{O}) = (CH_3)_2C<^{O}_{O} + OCH.R.$$

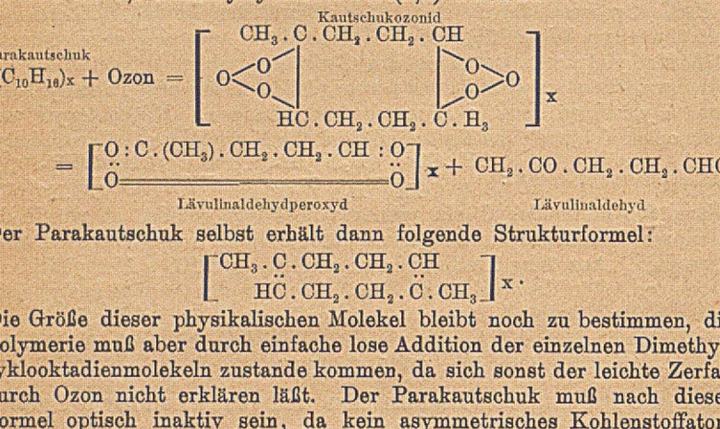
Nach dieser Reaktion ist nun auch die Spaltung des Kautschukozonides zu erklären:

$$C_{10}H_{16}O_6 = \overset{O}{\overset{\|}{O}}:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:\overset{O}{\overset{\|}{O}} + CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO.$$

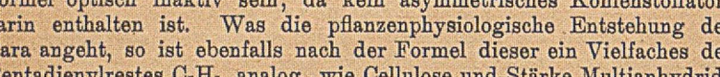
Die hieraus zu schließende Annahme, daß aus 1 Mol. $C_{10}H_{16}O_6$ etwa die Hälfte des Peroxydes entstände, wurde durch Versuche ungefähr be-

[12]) Lieb. Ann. Chem. *1904*. **335**, 254.
[13]) D. chem. Ges. Ber. *1904*. **37**, 2708; Chem.-Ztg. Repert. *1904*. **28**, 252.

stätigt. Das Lävulinaldehydperoxyd zerfällt beim Kochen mit Wasser weiter in Lävulinaldehyd bezw. -säure und Wasserstoffsuperoxyd. Wenn sich nun allein Lävulinaldehyd bei der Spaltung des Kautschukozonides mit Wasser bildet, so muß der Kautschukkohlenwasserstoff aus einem Kohlenstoffringe, nicht aber einer offenen Kohlenstoffkette bestehen. Die chemisch reagierende Molekel gestaltet sich überraschend einfach und gehört einer bisher in der Natur noch nicht beobachteten Körperklasse, nämlich der Gruppe der hydrierten Achtringe, an, indem sie sich als 1,5-Dimethylzyklooktadien-(1,5) darstellt.



Der Parakautschuk selbst erhält dann folgende Strukturformel:



Die Größe dieser physikalischen Molekel bleibt noch zu bestimmen, die Polymerie muß aber durch einfache lose Addition der einzelnen Dimethylzyklooktadienmolekeln zustande kommen, da sich sonst der leichte Zerfall durch Ozon nicht erklären läßt. Der Parakautschuk muß nach dieser Formel optisch inaktiv sein, da kein asymmetrisches Kohlenstoffatom darin enthalten ist. Was die pflanzenphysiologische Entstehung des Para angeht, so ist ebenfalls nach der Formel dieser ein Vielfaches des Pentadienylrestes C_5H_8, analog, wie Cellulose und Stärke Multianhydride des Traubenzuckers sind. Verf. glaubt überhaupt, den Kautschuk als Umwandlungsprodukt der Zuckerarten ansehen zu dürfen. Die Zucker (Pentosen) werden zu dem Rest C_5H_8 reduziert, und dieser kondensiert sich in statu nascendi zum Komplex $(C_{10}H_{16})_x$. Verf. geht sogar so weit, sämtliche Terpenkörper pflanzenphysiologisch mit den Zuckerarten zusammenzubringen, so daß die Kautschukkohlenwasserstoffe Zwischenglieder, die Terpenkörper Sprengungsstücke der ersteren sind. In dieser Art gedenkt Verf., alle Kautschukarten betreffs ihrer Konstitution und Zusammengehörigkeit durchzuprüfen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1195.) γ

Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen.

Von O. Hinsberg und J. Keßler.

Durch Modifizierung der alten Sulfochloridmethode, die in ihrer einfachen Form nicht mehr für alle Fälle verwendbar war, werden die anomalen Dibenzolsulfamide von der Form $(C_6H_5 . SO_2)_2NR$ durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat unter Abspaltung eines Benzolsulfosäurerestes in die normalen Sulfamide $C_6H_5 . SO_2 . NH . R$ übergeführt. Die eben erwähnten Monobenzolsulfonderivate der höheren primären Basen, die in Alkalilauge unlöslich sind, lassen sich durch Behandeln mit Natrium in absolut-ätherischer Lösung unter Entwickelung von Wasserstoff in ätherunlösliche Natriumsalze überführen. Die Benzolsulfamide sekundärer Basen sind ohne Ausnahme in Äther löslich und werden von Natrium nicht verändert. Die Verf. haben das Verfahren für die Trennung primärer Basen mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen von sekundären Basen und für die Trennung primärer, aliphatischer und hydrozyklischer Basen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen von sekundären ausgearbeitet und beschreiben es eingehend. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 906.) γ

Über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin.

Von O. Hinsberg.

Nach den Versuchen des Verf. entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel mindestens 4 kristallisierte Körper, nämlich Diphenylamin, Dithioanilin (Schmelzp. 76—77°), Merzsches Thioanilin und ein Thioanilin (Schmelzp. 58°, Acetylverbindung Schmelzp. 208°). Von diesen Körpern hat Hofmann keinen isoliert, dagegen beschreibt er als Hauptreaktionsprodukt ein Thioanilin vom Schmelzp. 85,5°, dessen Acetylverbindung bei 185° schmilzt (neben einer nicht weiter untersuchten Verbindung $C_{18}H_{14}N_2S_2$ und etwas Thiodiphenylamin). Eine solche Verbindung ist nun sicher nicht in der Anilinschwefelschmelze vorhanden; Hofmann muß demnach ein Gemenge in den Händen gehabt haben. Der Fehler ist nach dem Verf. offenbar durch Anwendung einer unvollkommenen Isolierungsmethode — Kristallisation der rohen Chlorhydrate mit Salzsäure und Alkohol — entstanden. Da auch bei den übrigen Untersuchungen Hofmanns über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin dieselbe oder ähnliche unvollkommene Methoden angewendet werden, dürfte eine Revision der gesamten Hofmannschen Arbeiten über diesen Gegenstand dringend angezeigt sein, zumal einige seiner Beobachtungen, z. B. die Umwandlung von *o,o*-Dithioanilin in das Merzsche Thioanilin beim Erhitzen mit Anilin und Bleioxyd, auch aus anderen Gründen zum Zweifel herausfordern. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1130.) γ

Über chinoide Derivate des Diphenyls. II.

Von R. Willstätter und L. Kalb.

I. Diphenochinon. Diphenol, in Benzol suspendiert, ein paar Minuten mit Bleisuperoxyd oder Silberoxyd gekocht, filtriert, ergibt das Oxydationsprodukt in schönen Nadeln. Das Chinon tritt in zwei Modifikationen auf, die auf den ersten Blick merkwürdig verschiedenartig erscheinen, die erste bildet harte, glänzende Nadeln, oft in Blättern aneinander gereiht, deren Oberfläche blau- bis braunrot ist, im durchfallenden Licht rubinrot erscheint; gepulvert sieht es rotbraun aus. Die zweite Form bildet weiche, feine Zwillingsnädelchen von goldgelber bis bronzeartiger Farbe. Die Umwandlung der ersten in die zweite Form vollzieht sich durch Zufügung einer Spur Diphenol zu ihren heiß gesättigten Lösungen oder durch Fällung der Benzollösung mit Ligroin. Das Diphenochinon ist luftbeständig, nicht flüchtig, geruchlos und zersetzt sich bei 165° mit einem Schlage. In warmem Wasser und Eisessig löslich, wird es durch Kochen mit Alkohol in dem Chinhydron ähnliche Produkte zersetzt. Auf Zusatz von ätherischer Salzsäure färbt sich die benzolische Lösung des Chinons tief blau, um sich rasch unter Ausscheidung dunkelblauer Flocken zu entfärben. Durch Mischen molekularer Mengen Diphenochinon und Diphenol entsteht Diphenochinhydron. II. Über die Oxydation des Benzidins. Auch dieses wird von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd leicht oxydiert, es entsteht wahrscheinlich das Diimin des Chinons: NH: ⬡ = ⬡ :NH; die Verf. geben diese Vermutung nur als vorläufige Mitteilung, um sich weitere Untersuchungen über die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers vorzubehalten. Beim Schütteln mit den angeführten Oxydationsmitteln färben sich ätherische Benzidinlösungen braungelb, zur reichlichen Oxydation ist aber tagelanges Schütteln mit Bleisuperoxyd notwendig oder Zuhilfenahme von Wärme. Das Absorptionsspektrum der benzolischen Lösung gleicht dem des Diphenochinons; die Auslöschung im Violett (3 mm Schicht) beginnt bei λ 440. Konz. Schwefelsäure löst die Substanz mit blutorangeroter Farbe, die erst bei beträchtlicher Verdünnung verschwindet. Durch ätherische Salzsäure fällt ein Chlorhydrat in hellbraunen Flocken, beim Kochen mit Eisessig verwandelt sich die Base in eine sehr schwer lösliche dunkelgelbe Acetylverbindung. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1232.) γ

Zur Kenntnis der Ketonspaltung bei den Carbinolen.

Von G. v. Georgievics.

Während O. Fischer und W. Hess bei Nitro- und Halogenderivaten des Triphenylcarbinols durch energische Oxydation mit Chromsäure bezw. Salpetersäure die Spaltung von Triphenylmethanderivaten durchführen, tritt diese bei Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, am leichtesten scheinbar jedoch, wenn die genannten Farbstoffe als chinoide Farbbasen vorhanden sind. Nimmt man diese Fällung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd vor, dann tritt eine fast vollständige Spaltung des Farbstoffes, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur ein. Verf. stellte durch Reaktionen und Elementaranalyse fest, daß bei angegebener Behandlung von Parafuchsin mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd als Hauptprodukt *p-p'*-Diamidobenzophenon entsteht. Glatter als bei Parafuchsin verläuft die Reaktion noch bei Kristallviolett; das Produkt war identisch mit Tetramethyldiamidobenzophenon. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 884.) γ

Zur Kenntnis der Oxyazoverbindungen.

Von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer.

Als Ergebnis ihrer zahlreichen Versuche schließen die Verf., daß die einst von dem einen von ihnen so eifrig behauptete Zugehörigkeit der Oxyazokörper zu den Hydrazonen erheblich an Wahrscheinlichkeit verloren hat. Schon nach Mc Phersons erster Mitteilung[14]) war es unzweifelhaft geworden, daß die alte Auffassung der Oxyazokörper für die para-Reihe richtig war, und nun scheinen auch die Gründe für die Hydrazonformel der ortho-Oxyazokörper an Beweiskraft zu verlieren. Was aber für die Oxyazokörper gilt, gilt auch für die Amidoazokörper. Auch hier dürfte die Rückkehr zu der ursprünglichen Auffassung das richtigste sein. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1098.) γ

Über ein Isomeres des Quercetins.

Von St. v. Kostanecki und Fr. Rudse.

Es handelt sich um das 3,4,3',4'-Tetraoxyflavonol, zu dem die Verf. gelangt sind, als sie den bei der Synthese des Quercetins benutzten Phloracetophenondimethyläther durch den Gallacetophenondimethyläther ersetzten. Durch Paarung der letzteren Verbindung mit dem Veratrumaldehyd erhielten sie das 2'-Oxy-3',4',3,4-tetramethoxychalkon, das durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure in das 3,4,3',4'-Tetramethoxyflavanon überging. Das durch Nitrosieren des Körpers erhaltene α-Isonitroso-3,4,3',4'-tetramethoxyflavanon lieferte beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren das 3,4,3',4'-Tetramethoxyflavonol, das beim Entmethylieren das 3,4,3',4'-Tetraoxyflavonol ergab. Da dieser Farbstoff zweimal orthoständige Hydroxylgruppen und außerdem noch die tinktogene Gruppe $\begin{matrix} C . OH \\ C : O \end{matrix}$ enthält, so ist es erklärlich,

[14]) D. chem. Ges. Ber. *1895.* **28**, 2414; Amer. Chem. Journ. *1899.* **22**, 364.

daß er sich beim Ausfärben als ein vorzüglicher Beizenfarbstoff erweist. Auf Tonerdebeize werden, je nach der Stärke der Beize, orangegelbe oder gelbe Färbungen erzielt. Eisenbeize wird grau bis schwarz angefärbt. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich das 3,4,3',4'-Tetraoxyflavonol wie sein Tetramethyläther. Von verdünnter Natronlauge wird es mit rotgelber Farbe aufgenommen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 935.) γ

Über das Bilirubin.

Von W. R. Orndorff und J. E. Teeple.

Die Analyse des reinen kristallisierten Bilirubins ergab die Bestätigung der Formel $(C_{16}H_{18}N_2O_3)x$. Es verbindet sich mit Diazoniumverbindungen, in sauren oder neutralen Lösungen, unter Bildung von Monoazo- und Disazoderivaten. Die in geringerer Menge entstehenden Monazoverbindungen, $C_{32}H_{35}N_4O_6(N_2R)$, sind sehr schwer löslich in Alkalien und werden durch Kohlensäure nicht ausgefällt. In ganz neutralen Lösungen, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äthylacetat, sind sie weniger löslich als die Disazoverbindungen. Letztere, von der Formel $C_{32}H_{34}N_4O_6(N_2R)_2$ sind in Alkalien löslich und werden durch Kohlensäure ausgefällt. Ihre Lösungen zeigen im Gegensatz zu den Monoazoverbindungen charakteristische Absorptionsbanden. Infolge der Existenz dieser beiden Azoderivate geben die Verf. dem Bilirubin die Molekularformel $C_{32}H_{36}N_4O_6$. Bilirubin besitzt den Phenolen ähnliche saure Eigenschaften. Aus alkalischer Lösung wird es durch Kohlensäure ausgefällt. Oxyalkylgruppen enthält es nicht und wahrscheinlich auch keine Alkylimidgruppen. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung selbst beim Kochen nicht, so daß es wohl auch keine Aldehydgruppe enthält. Dem Resorcin gleicht es sehr in der Bildung von Monoazo- und Disazoderivaten. Bei Reduktion mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure in statu nascendi gibt Bilirubin Hämopyrrol, ein Beweis, daß es ein Pyrrolderivat ist. Auch die Leichtigkeit, mit der es selbst bei Gegenwart starker Säuren Monoazo- und Disazoverbindungen bildet, spricht für diese Tatsache. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 215.) ϑ

Über Corydalisalkaloide.

Von J. Gadamer.

Die 8 Corydalisalkaloide: Corydalin, Corybulbin, Isocorybulbin, Corycavin, Corycavamin, Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin lassen sich nach ihren basischen Eigenschaften und ihrem Verhalten gegen Jod in 3 Gruppen teilen. Die Körper der Corydalingruppe, welche Corydalin Corybulbin und Isocorybulbin umfaßt, sind schwache Basen, die durch alkoholische Jodlösung zu berberinähnlichen Basen oxydiert werden. Corycavingruppe — Corycavin und Corycavamin — mittelstarke Basen, die von Jodlösung zwar verändert werden, aber nicht berberinartige Körper liefern; die Art der Einwirkung ist noch nicht näher untersucht. Bulbocapningruppe — Bulbocapnin, Corydin, Corytuberin — die relativ stärksten Basen; sie werden von Jodlösung oxydiert, jedoch ließen sich bis jetzt gut charakterisierte Derivate nicht isolieren. Nach Versuchen von H. Meyer unterscheiden sich die 3 Gruppen in physiologischer Hinsicht folgendermaßen: Corydalingruppe mit Lähmung des Rückenmarkes, Corycavingruppe mit Erregung motorischer Zentren und Bulbocapningruppe mit Steigerung der Reflexerregbarkeit. (Arch. Pharm. *1905*. **243**, 147.) s

Konstitution des Corydalins.

Von O. Haars.

Die eingehende Arbeit des Verf. lieferte folgende Hauptergebnisse: Das durch vorsichtige Oxydation des Corydalins entstehende Dehydrocorydalin hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_5$; es ist ein gelblichweißer, kristallinischer, bei 112—113° schmelzender Körper. Das Dehydrocorydalin ist eine quartäre Base und liefert bei der Reduktion 2 isomere inaktive Corydaline, eins vom Schmelzp. 135°, welches dem Typus Traubensäure entspricht, und eins vom Schmelzp. 158°, das der Mesoweinsäure analog ist. Letzteres konnte in *l*- und *d*-Mesocorydalin zerlegt werden. Bei der Oxydation des Corydalins mit verdünnter Salpetersäure wurden Corydinsäure $C_{18}H_{17}NO_6$ und Oxalsäure erhalten. Erstere, eine einbasische Säure, wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Corydilsäure $C_{17}H_{15}NO_8$, die mit 2 Mol. H_2O kristallisiert, und *m*-Hemipinsäure oxydiert. (Arch. Pharm. *1905*. **243**, 165.) s

Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine. Von A. Michaelis. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 117.)

Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte. Von Th. Zincke. (Dritte Mitteilung.) (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 193.)

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Amidosulfosäuren: Nitramine, Diazoverbindungen und Indazole. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. *1905*. **339**, 202.)

Neue Indigosynthesen von den Thioharnstoffen aus. Von M.-Emm. Pozzi-Escot. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. *1905*. 8, 135.)

Über 4-Nitro-5-pyrazolone. Von H. B. Hill und O. F. Black. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 292.)

Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. V. Reaktionen mit α-Cyanzimtsäure. Von E. P. Kohler und M. Reimer. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 333.)

Camphorsäure. XIV. Derivate der Trimethylparakonsäure. Von W. A. Noyes. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 356.)

Synthese der Jodgorgosäure. Von H. L. Wheeler und G. S. Jamieson. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 365.)

Über die optisch aktiven Isomeren der β-Dihydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure. Von H. B. Hill und F. W. Russe. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 372.)

Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure und verwandte Verbindungen. Von W. St. Weedon und H. W. Doughty. (Amer. Chem. Journ. *1905*. **33**, 386.)

Einwirkung der Äthyl- und Methylchloroxalate auf die Cyanessigsäureester. Von R. Trimbach. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér. **33**, 372.)

Diazoamine des Diphenylamins, Derivate der Homologen des Anilins und der Naphthylamine. Von L. Vignon und A. Simonet. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér. **33**, 384.)

Kondensation der Imine mit den Ketonen und dem Nitromethan. Von Ch. Mayer. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér. **33**, 395.)

Über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Malonsäure. Von M. Busch und Wilh. Wolbring. (Journ. prakt. Chem. *1905*. **71**, 366.)

Über *p*-Oxychinolone und einige Halogenalkylate des *ana*-Brom-*p*-oxychinolins. Von Joh. Howitz und M. Bärlocher. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 887.)

Zweite Synthese des Apigenins. Von M. Breger und St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 931.)

Über das 3-Oxyflavonol. Von A. Gutzeit und St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 933.)

Über das 2-Methoxystilben. Von C. Funk und St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 939.)

Über einige Stilbenderivate. Von St. v. Kostanecki und J. Sulser. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 941.)

Über das 2-Oxydibenzyl. Von St. v. Kostanecki, A. Rost und W. Szabránski. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 943.)

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Pyridin. Von E. Formánek. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 944.)

Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon. Von R. Meyer und O. Spengler. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 950.)

Über einige Verbindungen der Pentamethylenreihe. Von J. v. Braun und A. Steindorff. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 956.)

Über die Konstitution des sogenannten Hagemannschen Esters. Von P. Rabe und Fr. Rahm. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 969.)

Neue Reaktionsprodukte aus Ammoniak und Sulfurylchlorid. Von A. Hantzsch und B. C. Stuer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1022.)

Zur Konstitution einiger Stickstoffsulfonsäuren. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1043.)

Zur Molekulargröße von Salzen in indifferenten Lösungen. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1045.)

Über die gegenseitige Verdrängung der Zuckergruppen in Hydrazonen. Von E. Votoček und R. Vondráček. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1093.)

Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Konstitution tautomerer Verbindungen. Von H. Goldschmidt. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1096.)

Cinnamallävulinsäure und ihre Reduktionsprodukte. Von H. Rupe und F. Speiser. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1113.)

Die Synthese des 2,3,5,-Trimethylpyrrols. Von G. Korschun. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1125.)

Über einige Ammoniumverbindungen. Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten Basen. Von H. Decker. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1144.)

Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Von A. Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1156.)

Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cinnamylidenacetophenon. Von E. P. Kohler. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1203.)

Über die *p*-Methylaminobenzoesäure. Von M. Jaffé. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1208.)

Über einige Derivate des 2,4-Diketotetrahydrochinazolins. Von Fr. Kunckell. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1212.)

Über Lactambildung aus γ-Lactonen und die Festigkeit des Pyrrolidonkernes. Von O. Kühling und Fr. Falk. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1215.)

Über die natürlich vorkommende Heptadekylsäure. Von D. Holde. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1247.)

Über den Austausch von Brom gegen Chlor in Chinolinderivaten und über halogenisierte *o*-Oxychinoline. Von J. Howitz und K. Witte. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1260.)

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf Phenanthrenchinon. Von W. Scharwin. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1270.)

Über den Halbaldehyd der Maleinsäure. Von H. Fecht. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1272.)

Über einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von quartären Zyklammoniumnitraten. (XIX. Mitt.) Von H. Decker. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1274.)

Über Derivate des *o*-Chinolinaldehyds. Von Joh. Howitz und W. Schwenk. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1280.)

Über die stereoisomeren Conhydriniumjodide. Von M. Scholtz und P. Pawlicki. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1289.)

Zur Konstitution der Phthaleinsalze. Von Rich. Meyer und O. Spengler. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1318.)

Über Triphenylmethyl. Von M. Gomberg und L. H. Cone. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1333.)

Die Überführung von Indolinonen in Alkylenindoline. Von K. Brunner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1359.)

Reduktion von Carbonsäurederivaten zu Aldehydderivaten. Von F. Henle. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1362.)

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Nitrilen und Aldehyden bezw. Ketonen. Von F. Henle und G. Schupp. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1369.)

Notiz betr. Darstellung des Mesoxaldialdehyds. Von F. Henle und G. Schupp. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1372.)

Über Diphenyloxytriazin und Diphenyldihydrooxytriazin. Von H. Biltz. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1417.)

Beitrag zur Kenntnis des Akonitins. Von H. Schulze. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 368.)

4. Analytische Chemie.

Über das Vorkommen von Arsen im Wasserstoffsuperoxyd.

Von L. Grimbert.

Verf. teilt mit, daß er im Wasserstoffsuperoxyd Arsen gefunden habe, und mahnt in Anbetracht der Gefährlichkeit dieser Verunreinigung zur Vorsicht unter Hinweis auf das Bougaultsche Reagens, das einen leichten und guten Nachweis dafür bietet. (Journ. Pharm. Chim. *1905.* 6. Sér. **21**, 385.) *ϑ*

Bestimmung des Arsens in Brennstoffen. (Abgekürzte Methode.)

Von G. Mc Gowan.

Mit seiner abgekürzten Arsenbestimmungsmethode hat Verf. bei verschiedenen Anthraziten und anderen Brennstoffen durchaus günstige Ergebnisse erzielt. — Die Brennstoffprobe wird fein zermahlen und dann nach der Methode von Newlands und Ling[15]) ein Teil (für das Gesamtarsen) mit Kalkzusatz und ein Teil (für das nicht flüchtige Arsen) ohne Kalkzusatz verbrannt. Die erhaltene Asche wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure reduziert. Das Arsen wird darauf als Arsentrisulfid ausgefällt und der Niederschlag durch einen mit Asbest ausgekleideten Goochtiegel abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser ausgekocht und das Wasserextrakt nach Marsh untersucht. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1905.* **24**, 265.) *ϑ*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.

Von V. Schenke.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode in Knochenmehlen, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten usw., welche mit Königswasser bezw. Schwefelsäure aufgeschlossen werden, das Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile der Citratlösung ein ganz anderes sei als bei derBestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, und daß infolgedessen die gefundenen Werte nach der Verbandsmethode zu niedrige seien. Er hat daher diese Methode etwas modifiziert und die saure Lösung (zum Aufschließen diente Schwefelsäure) vor dem Fällen mit Magnesiamixtur mit konzentriertem Ammoniak nahezu neutralisiert; 63,76 ccm des sauren Auszuges, entsprechend 0,6376 g Substanz, wurden mit konzentriertem Ammoniak nahezu neutralisiert, schnell abgekühlt, mit 64 ccm Citratlösung und 30 ccm Magnesiamixtur versetzt und eine halbe Stunde ausgerührt, dann nach mehrstündigem Stehen abfiltriert. Die vergleichenden Bestimmungen nach der Molybdänmethode, der Verbandsmethode und modifizierten Citratmethode zeigten, daß die Übereinstimmung zwischen der Molybdänmethode und der modifizierten Citratmethode eine sehr gute ist, da die Mittelwerte nur um 0,05 Proz. Phosphorsäure differieren, wogegen die Mittelwerte der Verbandsmethode um 0,33—0,38 Proz. zu niedrig sind. Bei Untersuchung von Bodenarten und Ernteprodukten waren die Differenzen noch größer, so daß es angebracht ist, eine Kontrolle der Verbandsmethode nach der angedeuteten Richtung vorzunehmen. (Landw. Versuchsst. *1905.* **62**, 3.) *ω*

Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Phosphors im Stahl.

Von Jüptner v. Jonstorff, Andrew A. Blair, Gunnar Dillner und J. E. Stead.

Schon mehrere Male haben internationale Kommissionen versucht, durch gemeinsame Arbeit größere Übereinstimmung in die Analysenresultate zu bringen. Jetzt hat wieder eine solche die Arbeit aufgenommen, wobei die Länder Österreich, Amerika, Schweden und England vertreten waren. Die Fagersta-Stahlwerke lieferten das Analysenmaterial. Jeder der Mitarbeiter sollte nach seiner Methode und nach der des anderen die Stahlproben untersuchen. Bei den zur Untersuchung des Kohlenstoffes angewandten Methoden kann man mehrere Arten unterscheiden, nämlich solche mit „direkter" und „indirekter" Verbrennung. Geschieht das Lösen und Verbrennen in demselben Gefäß, so hat man eine „direkte" Methode, wird jedoch die Stahllösung vom Kohlenstoff abfiltriert und der Kohlenstoff nachher im besonderen Ofen mit Sauerstoff verbrannt, so bezeichnet man das als „indirekte" Methode. Zu ersteren gehört eine Methode von Stead und eine von Saernström, zu den letzteren die Kalium-Kupferlösungsmethode von Blair und Stead und das Verfahren von Jüptner. Außerdem steht noch eine direkte trockne Verbrennung der Feilspäne im Sauerstoffstrom lange in Anwendung (Stead). Es wurden folgende Resultate erhalten:

		Proz. C.	Proz. C.	Proz. C.	Proz. C.
Dillner	Steads direkte Methode	1,46	1,02	0,45	0,10
	Saernströms Methode	1,45	1,01	0,44	0,10
Jüptner	saures Kaliumkupferchlorid	1,439	1,046	0,424	0,140
	neutrales Kaliumkupferchlorid (direkte Verbrennung)	1,450	1,068	0,459	0,142
Blair	saures Kaliumkupferchlorid	1,415	1,040	0,434	0,098
	indirekte Verbrennung	1,412	1,038	0,432	0,097
Stead	direkte trockne Verbrennung	1,44	1,035	0,420	0,10
	indirekte Methode	1,40	1,020	0,420	0,096

Die Verf. empfehlen zur Kohlenstoffbestimmung deshalb hauptsächlich die beiden direkten Prozesse, obwohl auch nach der indirekten Kupferchloridmethode, mit Ausnahme bei hohen Kohlenstoffgehalten, übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die Saernström-Methode und und Steads direkter (nasser) Prozeß stimmen fast völlig in ihren Resultaten überein, nur ist Steads Methode in viel kürzerer Zeit ausführbar (1/2 Std.). Bei der trocknen direkten Methode mischt Stead die Stahlprobe mit Magnesitkörnern oder Manganoxyd und verbrennt im Sauerstoffstrom. Die Saernström-Methode gibt in rund 2 Std. auch bei Roheisen richtige, Steads direkte trockne Verbrennung aber zu niedrige Resultate. — Bei der Phosphorbestimmung wandten alle Mitarbeiter die Molybdänmethode an, Blair bestimmte den Niederschlag volumetrisch, Dillner, Stead und v. Jüptner gewichtsanalytisch, letzterer etwas abweichend von den anderen. Die Resultate sind folgende:

	Proz. P.	Proz. P.	Proz. P.	Proz. P.
Dillner	0,0225	0,0225	0,0230	0,030
Jüptner	0,0305	0,0320	0,0275	0.027
Blair	0,0190	0,0180	0,0220	0,026
Stead	0,0230	0,0245	0,0245	0,0295

Die Resultate von Blair sind alle niedriger, die von Jüptner fast alle höher, die beiden anderen stimmen überein. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. *1905*, 289.) *u*

Methoden zur Abscheidung und Bestimmung des Zinkes in Blenden und anderen Natur- und Kunststeinen.

Von H. S. Pattinson und G. C. Redpath.

Bei ihren zahlreichen Zinkbestimmungen in allen möglichen Erzen und Gesteinen haben sich die Verf. mit recht guten Erfolgen dreier Methoden bedient. Die erste, die Methode von Schulz und Low[16]) wandten sie mit folgender Änderung an: Sie lösten das Erz zuerst nur in Salzsäure und gaben später Salpetersäure zu; außerdem halten sie es für besser, nach der Fällung mit Ammoniumchlorid und Ammoniak, den Niederschlag in Salzsäure zu lösen, zur Trockne zu verdampfen und ein zweites Mal zu fällen. Die nächste Methode ist die von Bergsche[17]); bei dieser haben sie das gewaschene Sulfid in Salzsäure und Brom gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt und das Zink als Oxyd bestimmt. Die dritte Methode, die von Lewis[18]) wurde genau nach Angabe gehandhabt. Alle drei Methoden geben gut übereinstimmende Resultate. Kommt es auf große Schnelligkeit bei der Analyse an, so ist das Verfahren von Schulz und Low vorzuziehen, bei der auch niemals nach doppelter Fällung mit Ammoniumchlorid und Ammoniak eine Spur Zink im Niederschlag zu finden war. Von den beiden Sulfidmethoden ist die von Bergsche insofern vorteilhafter, als der Sulfidniederschlag kompakter ist, wodurch ein kleineres Filter benutzt und schneller ausgewaschen werden kann als bei dem Lewisschen Verfahren. Dieses jedoch gibt genauere Resultate bei Gegenwart von Kobalt, das sich auch leichter abscheiden läßt als nach der vorigen Methode. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1905.* **24**, 228.) *ϑ*

Kupellation und Scheidung.

Von Kirke Rose.

Verf. bespricht zuerst die Muffel selbst, er empfiehlt Graphitmuffeln. Er benutzt einen mit Koks geheizten Ofen, in dem die Muffel eingesetzt ist; sie hat an der Rückwand eine Öffnung, durch welche ein Rohr durch die Ofenwand hindurch zum Abzugskanal führt; durch einen Schieber läßt sich der Zug leicht in der Muffel regulieren. Sehr wichtig ist die Temperatur beim Treiben. Reines Blei schmilzt bei 326° und treibt bei 675°, Bleiglätte friert bei 640°. Die Luft in der Muffel soll zweckmäßig 700° haben; dabei bildet sich jedoch keine Federglätte; die Absorption der

[15]) Journ. Fed. Inst. Brewing *1901.* **7**, 314.

[16]) Journ. Soc. Chem. Ind. *1892.* **11**, 846.

[17]) Dittmar, Quantitative Analyse. 1887. S. 104.

[18]) Analyst *1903.* **28**, 93.

Glätte geht aber rasch vor sich, und die Verluste sind trotzdem gering. Bei Gegenwart von Eisen oder Antimon im Bleikönig muß man bei höherer Temperatur treiben, sonst friert die Probe ein, man treibt dann bei 900°, dabei sind aber die Verluste auch entsprechend höher, z. B. betrug bei einem König mit 0,001 g Gold, 0,010 g Silber und 25 g Blei der Goldverlust bei 700° 0,39 Proz., bei 900° 0,80 Proz. Zur Illustration des Einflusses des Kupellenmateriales vergleicht er bei 900° Proben in Kupellen aus Magnesia und Knochenasche (englischer und französischer Herkunft). Die Magnesiakupellen gaben zu größeren Verlusten Veranlassung als die Knochenaschenkupellen. Die französischen „Deleuil"-Kupellen waren schlecht. Weiter gibt der Verf. eine Reihe an, welche die zunehmenden Verluste bei Zusatz von Fremdmetallen zeigt. Die größten Gold- und Silberverluste bringen Selen und Tellur, beim Schmelzen der Kupelle erhält man das Edelmetall aber wieder; dagegen verursachen Wismut und Thallium schwere Verluste. Bei der Gold-Silber-Scheidung wird meist die 3-fache Silbermenge als bestes Verhältnis angegeben, andere Probierer nahmen die 5- oder 6-fache Menge, um zu verhindern, daß das Korn zerfällt. Verf. empfiehlt, in einem Porzellantiegel Salpetersäure (1,25) zum Kochen zu erhitzen und das Korn hineinzuwerfen, die Scheidung geht rasch und vollständig vor sich, und ein Zerfallen tritt nicht ein; bei weniger als 0,001 g Gold kann selbst die 40—50-fache Menge, bei 0,002 g die 10-fache Menge Silber vorhanden sein. Verf. gibt noch die Resultate der Scheidung bei verschiedenen Korngrößen und Mischungsverhältnissen an. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 708.) *u*

Staubbestimmung in Hochofengasen.

Von Ed. Hubendick.

Für die Verwendung von Hochofengas in Motoren ist die Kenntnis des Gehaltes an festen Verunreinigungen sehr wichtig. Ofengase aus Kokshochöfen, die mit mulmigen Erzen beschickt werden, enthalten 4—6 g Staub in 1 cbm, bei festen Erzen 2—4 g. Der Staub besteht in der Hauptsache aus Erzpulver, Kokspulver und Produkten aus der Schmelz- und Reaktionszone. Im Holzkohlenofengase sind 1,5 bis 2,5 g Staub enthalten, der aus Erzpulver, Holzkohlenpulver und Ofenprodukten besteht. Das Gas wird für Maschinen bis auf 0,1 bis 0,01 g Staub in 1 cbm gereinigt. Zur Staubbestimmung benutzt man meist eine Filtration durch eine gewogene Watteschicht unter Benutzung einer Gasuhr. Nachteile dieser Methode sind: Die Watte ist hygroskopisch, die Filter sind nicht leicht einwandfrei herzustellen, die Gasuhr ist teuer. Die vom Verf. vorgeschlagene Apparatur besteht aus Filter-, Meß- und Saugapparat. Der Filterapparat besteht aus zwei konischen Blechbehältern mit verkorkbaren Hälsen und unten flacher Kante; zwischen die Kanten kommen zwei Gummiringe und zwischen diese eine Filtrierpapierscheibe, dann werden die beiden Kanten zusammengeschraubt. (Man denke sich zwei Blechtrichter, die an den weiten Enden mit Flantschen versehen sind, zwischen welchen das Filtrierpapier festgeklemmt wird.) Man saugt das Gas von oben nach unten durch den Apparat, alle Verunreinigungen bleiben auf dem Papier. Der Meß- und Saugapparat besteht aus zwei tubulierten Flaschen von mindestens 5 l Inhalt; diese sind graduiert, so daß man z. B. wenigstens zwischen zwei Teilstrichen 5 l ablesen kann, und enthalten ein Thermometer. Durch Schlauchverbindungen untereinander und mit dem Filtrierapparate ist es möglich, durch abwechselndes Höher- und Tieferstellen der Flaschen jedesmal 5 l Luft durch den Filterapparat zu saugen. In 30—60 Min. kann man etwa 200 l Gas filtrieren. Man korrigiert das Gasvolumen nach Druck und Wärme, nimmt das zuvor getrocknete und gewogene Filterpapier aus dem Apparate und trocknet und wägt den Staub. (Teknisk Tidsskrift *1905*, 9; Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1905*. **53**, 200.) *u*

Die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure.

Von Fr. Schulze.

Zur Bestimmung der Kohlensäure dient dem Verf. der Schulze-Tiemannsche Salpetersäureapparat und als Sperrflüssigkeit eine konzentrierte Chlorcalciumlösung (spez. Gew. 1,44), deren spezifisches Gewicht ohne Schaden bis auf 1,38 sinken kann. Man gibt in den Kochkolben das Bodenmaterial (1—20 g), etwa 50 ccm Wasser und etwas Paraffin, setzt den doppelt durchbohrten Gummistopfen mit seinen 2 Glasröhren auf und verdrängt durch etwa 5 Min. langes Erhitzen die Luft. Hierauf taucht man das eine Rohr in die verdünnte Säure (Salzsäure, Essigsäure usw.), das andere in die Chlorcalciumlösung. Ist der Kolben luftfrei, so schließt man die Quetschhähne, führt das Gasentbindungsrohr in die Meßröhre und saugt, nach Entfernung der Flamme, Säure in den Kolben. Sofort beginnt die Entwickelung der Kohlensäure. Bei hohem Gehalt an Kohlensäure ist der Quetschhahn des Entbindungsrohres sofort zu öffnen, bei niedrigem muß man die Gasentwickelung durch eine kleine Flamme unterstützen. Durch ein drei- bis viermaliges Wiederholen der Operation und starkes Erhitzen zum Schlusse führt man die Bestimmung zu Ende, was man daran erkennt, daß sich das Gasvolumen nicht mehr vermehrt und der Wasserdampf knatternd kondensiert wird. Hierauf stellt man das Meßrohr in den mit derselben Chlorcalciumlösung gefüllten Zylinder und liest nach etwa 10 Min. das Gasvolumen, die Temperatur der Kühlflüssigkeit und den Barometerstand ab. Den Kohlensäuregehalt berechnet man nach der Formel:

$$\text{Proz. } CO_2 = \frac{v.(b-e).100.0{,}0019772}{g.760.(1+\alpha t)};$$

durch Umformung erhält man die bequemere Formel:

$$\text{Proz. } CO_2 = \frac{v.(b-e).f}{g.(273+t)},$$

worin v das abgelesene Gasvolumen, b der auf 0° C. reduzierte Barometerstand, t die Temperatur der Kühlflüssigkeit, e die Spannkraft des Wasserdampfes bei t° C., g das angewandte Gewicht und f der Faktor 0,07102333 (log. f = 8,85140—10) ist. (Ztschr. landw. Versuchws. in Österr. *1905*. 8, 70.) *ω*

Bemerkungen über Diphenylamin als Reagens für Nitrite, Nitrate, Chlorate und seine Verwendung nach dem Mischen mit Resorcin oder β-Naphthol.

Von E. Piñerua Alvarez.

Bei der Verwendung des Diphenylamins als Reagens auf Nitrate, Nitrite usw. hält es Verf. für vorteilhafter, frisch bereitete schwefelsaure Lösungen von Gemischen von Diphenylamin mit Resorcin oder β-Naphthol zu benutzen; die Färbungen sind dann anhaltender und leichter voneinander zu unterscheiden. Er benutzte ein Reagens von 0,1 g reinem kristallisiertem Diphenylamin und 0,1 g resublimiertem Resorcin und brachte 5—6 Tropfen dieser Lösung auf 0,001 g des betreffenden Salzes. Bei den Nitraten entstand ein sehr beständiges gelbliches Grün, beim Umschütteln in der Schale zeigte der Rand der Lösung Blaufärbung, während Alkoholzusatz die Flüssigkeit orange färbte. Bei Zusatz des Reagens zu den Nitriten zeigte sich ein blauvioletter Farbenton, beim Umschütteln wurde der Rand rot, und bei Zugabe von Alkohol färbte sich die ganze Flüssigkeit rot. Bei den Chloraten ergab das Reagens nicht recht befriedigende Ergebnisse. Wenn jedoch statt des Resorcins β-Naphthol (0,1 g) mit 0,01 g Diphenylamin und 10 ccm Schwefelsäure verwendet wurde, zeigte sich eine dunkelgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in dunkelgrau, fast in schwarz, überging. Bei Alkoholzusatz entsteht ein grauer oder schwärzlicher Ton. (Chem. News *1905*. **91**, 155.) *ϑ*

Jod-Saccharometer.

Apparat zur Bestimmung des Zuckers im Harn nach der jodometrischen Methode von Dr. H. Citron.

Von F. Ranwez.

Zur leichteren und schnelleren Ausführung der Citronschen Methode benutzt Verf. eine sich selbst auf den Nullpunkt einstellende Druckbürette, die mit $\frac{n}{5}$-Natriumhyposulfitlösung angefüllt ist, deren Nullpunkt einer Glykosemenge von 9 Proz. entspricht, und die dementsprechend eingeteilt ist. Nach dem Citronschen Verfahren wird bekanntlich die Glykoselösung bei Siedehitze mit überschüssiger Kupferkalilösung behandelt und die ausgefällte Kupfermenge durch Rücktitrieren des nicht reduzierten Kupfers bestimmt. Verf. verfährt nun folgendermaßen: Nach dem Mischen von 20 ccm Fehlingscher Lösung mit 1 ccm des zu untersuchenden Harnes läßt man die Mischung $1^1/_2$ Min. kochen, gießt durch ein mit Bimssteinpulver versehenes Faltenfilter und wäscht mit heißem Wasser. Dann werden 10 g Natriumbisulfat zugefügt und das Ganze erkalten gelassen. Nach Zusatz von 5 ccm 40-proz. Jodkaliumlösung bildet sich ein starker gelber Niederschlag; es werden nun einige Tropfen Stärkelösung hinzugefügt, wodurch Blaufärbung der Flüssigkeit eintritt. Darauf wird vorsichtig mit der $\frac{n}{5}$-Hyposulfitlösung titriert, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Auf der Bürette läßt sich dann sofort der Gehalt an Glykose ablesen. (Ann. Pharm. *1905*. **11**, 6.) *ϑ*

Die Fällbarkeit des Fruchtzuckers durch Bleiessig im Harn.

Von R. Adler und O. Adler.

Die Verf. haben durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß die Meinung von Külz, daß Lävulose im Harne durch Bleiessig nicht gefällt werde, eine Ansicht, die auch in die Lehrbücher übergegangen ist, irrig ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß sowohl in normalem, wie auch in pathologischem Harne bei Fällung mit Bleiessig Lävulose im Niederschlage teilweise zurückgehalten wird, mitunter sogar in beträchtlichen Mengen. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1164.) *γ*

Die kalte wässerige Digestion.

Von Pellet.

Ein Einfluß der Luft, wie ihn neuerdings wieder Laszewski behauptete, findet bestimmt nicht statt; die Vortäuschung eines solchen kann nur durch die Versuchsbedingungen geschehen sein. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**, 754.) *λ*

Betriebsanalysen in Rohrzuckerfabriken.

Von Pellet.

Die in Hawaii üblichen indirekten Methoden zur Berechnung des Zuckers im Rohre sind unsicher und verwerflich; auch soll die Bagasse nicht einfach mit Wasser ausgekocht, sondern im Zamaronschen Apparate systematisch erschöpft werden. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**, 756.) *λ*

Bestimmung des Rübenmarkes.

Von Pellet.

Die Markbestimmung kann ebenso leicht wie rasch und sicher ausgeführt werden, indem man den feinen (zur kalten wässerigen Digestion bestimmten Brei) mit kaltem Wasser erschöpft, das Wasser schließlich erst durch Alkohol und dann durch Äther verdrängt und zuletzt trocknet. Das Auswaschen des Breies (es genügen sogar schon feine Fäden!) erfolgt in Mengen von 10—20 g auf einem feinen Drahtsiebe (4000 Maschen auf 1 qcm). (Bull. Ass. Chim. *1905.* **22**, 755.) λ

Konservierung des Diffusionssaftes.

Von Herrmann.

Anschließend an seine früheren und an die Pelletschen Veröffentlichungen wiederholte Verf. auch in diesem Jahre seine Versuche. Der bei heißer Diffusion gewonnene Saft war abermals sehr haltbar (bis 4 Std.); Bleiessig konserviert unbegrenzt lange Zeit, Sublimat genügte in diesem Jahre schon bei 0,05 Proz. für normale Säfte 24 Std. und für infizierte 12 Std., bei 0,2 Proz. aber für beide Arten Saft etwa 36 Std.; unter 0,1 Proz. soll man also nicht zusetzen. Empfehlenswert ist der Gebrauch der Pelletschen 10-proz. alkoholischen Sublimatlösung, da diese aber das spezifische Gewicht der Lösungen erniedrigt, fallen die Reinheiten bei 0,05 bezw. 0,2 Proz. Zugabe um rund 0,5 und 1,5 bis 2,5 Einheiten zu hoch aus. Empfehlenswert bleibt aber für alle Fälle die häufige direkte Untersuchung von Einzel-Saftproben (z. B. sechsmalige in jeder Schicht, von Proben die alle 15—30 Min. genommen sind). (Zentralbl. Zuckerind. *1905.* **13**, 771.) λ

Analyse der Kolonialmelassen.

Von Pellet.

Entgegen den Vermutungen, die Dupont betreffs Remys Angaben aussprach, führt bei Kolonialmelassen die sinngemäße Anwendung der Clergetschen Inversionsmethode zu genau richtigen Resultaten; die Fructose verhält sich eben in reinem Zustande anders als in den erwähnten Gemengen, vermutlich infolge Einflusses des Nichtzuckers, sei es des ursprünglich vorhandenen oder des beim Klären zugefügten. Es empfiehlt sich, die Melasse zunächst mit Chlorkalk und etwas neutralem Bleiacetat zu klären; die Lösung mit Essigsäure oder schwefliger Säure anzusäuern, so daß auch die direkte Polarisation in saurer Lösung erfolgt (wie dies früher empfohlen wurde), ist nicht nötig, da Kolonial- (nicht aber Rüben-) Melassen durch Chlorkalk und etwas Bleiacetat völlig entfärbt werden und die nämliche Polarisation ergeben wie in saurer Lösung. (Bull. Ass. Chim. *1905.* **22**, 744.) λ

Über die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens. Von E. Rupp. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 98.)

Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Von C. Reichard. (Pharm. Zentralh. *1905.* **46**, 309.)

Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser. Von C. Heyer. (Zentralbl. Pharm. Chem. *1905.* **1**, 33, 42.)

Winke für die Ausführung chemisch-bakteriologischer Arbeiten auf dem Gebiete der Harn-, Sputum-, Fäces- usw. Untersuchungen. Von E. Kraft. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 369.)

Notizen zur Fettbestimmungsmethode. Von Georg Rosenfeld. (Zentralbl. inn. Med. *1905.* **26**, 353.)

Neue Bestimmungsmethode des Zuckers. Von O. Semal. (Ann. Pharm. *1905.* **11**, 51.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Über den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten. II. Mitteilung.

Von Leopold Nathan.

Im Verfolg der früher[19]) mitgeteilten Beobachtungen wurde die Beeinflussung der Gärung und der gärenden Flüssigkeit bei Anwendung vieler verschiedener Metalle bezw. Legierungen und einiger anderer Substanzen, die in Gestalt von zylindrischen Stücken in die gläsernen Gärgefäße eingestellt wurden, untersucht und zwar sowohl bei Vergärung von Obstmosten, wie von Bierwürze. Die Gärung wird im ersten Falle viel auffälliger beeinflußt, während bei Bierwürze viel schwerere Schädigungen der organischen Zusammensetzung eintreten, da hier die geringsten Mengen gelöster Metalle durch Eiweißfällung Zerstörung herbeiführen. Als praktisches Ergebnis der Versuche ist die Forderung erhoben, daß für Fruchtmoste nur gläserne, glasemaillierte oder vernickelte Gefäße, allenfalls noch Armaturen aus Aluminium zur Verwendung gelangen sollen, ebenso für Biergärungen, nur daß hier auch das Aluminium zu vermeiden ist und an dessen Stelle Kupfer treten kann. Alle Metallgegenstände sollen eine möglichst glatt polierte Oberfläche haben, um den Angriff zu erschweren. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 289.) *sp*

Der Gehalt der italienischen Weine an flüchtigen Säuren.

Von Ad. Beneschovsky.

Bekanntlich besitzen die italienischen Weine durchweg einen höheren Gehalt an Essigsäure bezw. flüchtigen Säuren als die Weine der mehr nördlich gelegenen Länder, was auch durch die erneuten Untersuchungen von 30 italienischen Weinmustern verschiedener Provenienz seitens des Verf. bestätigt wird. Nur 12 Weine, das sind 40 Proz. aller untersuchten Muster, enthielten unter 1 g flüchtige Säuren, die übrigen 1 bis 3 Proz. Aus den vergleichenden Tabellen ersieht man, daß die Gehalte der deutschen Weine an flüchtigen Säuren bedeutend niedriger sind. Trotzdem die Essigsäuregehalte der italienischen Weine unverhältnismäßig hoch sind, ist ein deutlicher Essigstich, selbst bei Gehalten von 2—2½ g flüchtigen Säuren in 1 l, doch nur selten wahrnehmbar. Wahrscheinlich verdeckt der höhere Alkoholgehalt, zum Teil auch der höhere Extraktgehalt den Gehalt an flüchtigen Säuren, so daß er durch den Geschmack nicht wahrnehmbar ist. Bei nicht italienischen Weinen ist der Essigstich leichter zu konstatieren. Für italienische Weine und für südliche Weine überhaupt konnten Grenzwerte bezüglich der Gehalte an flüchtigen Säuren, innerhalb welcher ein Wein als „zum Essigstich geneigt" oder bei Überschreitung der oberen Grenze als „essigstichig" bezeichnet werden müßte, noch nicht aufgestellt werden. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. *1905.* 8, 78.) ω

Die Verwendung von Zuckercouleur zum Färben von Weißwein.

Von R. Windisch.

Die Frage, ob Zuckercouleur zu den Stoffen gehört, deren Verwendung zur anerkannten Kellerbehandlung nach § 2 Abs. 1 des Weingesetzes zu rechnen ist, hat in der letzten Zeit verschiedene Gerichte und zwar mit ganz entgegengesetzten Erfolgen beschäftigt. Nach der Ansicht des Verf. muß man von einem Verfahren der anerkannten Kellerbehandlung verlangen, daß es den Wein wirklich besser oder haltbar macht oder ihn in anderer Weise günstig beeinflußt, z. B. Mängel, Fehler, Krankheiten beseitigt. Zuckercouleur hat jedoch keineswegs eine solche Wirkung, sondern sie ist ausschließlich ein Färbemittel, das dem Weine eine andere, in den Augen mancher Konsumenten besser erscheinende Farbe verleiht. Gerade hierdurch wird aber der Abnehmer, der nicht weiß, daß dieses schöne Äußere des Weines durch einen Farbzusatz erzielt worden ist, über die Herstellung, den Ursprung oder das Alter des Weines getäuscht. Die Zuckercouleur setzt ein Weinhändler dem Weine doch nicht zu, um sein Herz an der schönen goldgelben Farbe der Ware zu erfreuen, sondern er weiß, daß der Abnehmer einen schwach gefärbten Wein für geringwertiger hält oder gar zurückweist. Einwandfrei wäre der Verkauf eines mit Zuckercouleur versetzten Weines unter Verschweigung dieses Umstandes nur in dem Falle, daß jeder beim Anblicke eines hochfarbigen Weines sofort die begründete Vermutung hätte, der Wein sei künstlich gefärbt, wenn also bei hochfarbigen Weinen die künstliche Färbung die Regel wäre. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Verf. will kein völliges Verbot der Verwendung von Zuckercouleur zum Färben der Weine, verlangt indes, daß ein solcher Zusatz deklariert wird. Jedenfalls erweisen aber die Weinhändlerverbände ihren Fachgenossen einen schlechten Dienst, wenn sie durch ihre Beschlüsse Verfahren der Weinbehandlung als zulässig und einwandfrei hinstellen, welche durchaus nicht zweifelfrei sind, und deren Anwendung einen Konflikt mit dem Gerichte nach sich zieht. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905.* **9**, 344.) *st*

Der Eiweißgehalt von Malz und Malzextrakt.

Von E. Ehrich.

Von Haase wird die Ansicht vertreten, daß der Extraktgehalt des Malzes um so höher ist, je geringer der Eiweißgehalt der Gerste ist. In einer früheren Arbeit hat Verf. die Mitteilung gebracht, daß von 62 von ihm untersuchten Malzen 35 oder 50,4 Proz. mit dieser Aufstellung in Widerspruch standen. Wenn man nur die Menge der Eiweißstoffe in Betracht zieht und dieser Menge einen Einfluß auf die Bierqualität einräumt, so muß man wohl erwarten, daß die eiweißreichere Gerste die größere Eiweißmenge an das Bier abgibt, daß also wohl auch das eiweißreichere Malz den höheren Gehalt an löslichen Stickstoffverbindungen besitzen wird. Um diese Frage zu prüfen, hat Verf. den Eiweißgehalt der Malztrockensubstanz und den Eiweißgehalt des Extraktes von einer Reihe von Malzen zusammengestellt. Man sieht daraus, daß der mittlere Eiweißgehalt des Extraktes allerdings mit dem Eiweißgehalt der Malztrockensubstanz steigt, aber der Unterschied in den Mittelwerten doch gering ist. Man wird sich schwerlich zu der Annahme entschließen können, daß diese geringfügigen Differenzen einen wesentlichen Einfluß auf die Güte des Bieres ausüben können. Daß eine Proportionalität zwischen dem Gesamteiweiß und dem löslichen Eiweiß nicht besteht, läßt sich übrigens von vornherein erwarten, weil der Mälzungsprozeß einen sehr weitgehenden Einfluß auf die Löslichmachung der Eiweißstoffe ausübt. In einer weiteren Tabelle wird ein Vergleich der Malze, welche den geringsten und höchsten Gehalt an löslichen Eiweißstoffen aufweisen inbezug auf Blattkeimentwickelung, Hektolitergewicht, Schwimmprobe usw. gegeben. Es ließ sich bei keinem der Malze der geringe Gehalt an löslichem Eiweiß mit Sicherheit auf zu kurzes Gewächs zurückführen. Es scheint hier die verschiedene Beschaffenheit der Eiweißstoffe der Gerste eine Rolle zu spielen und vielleicht auch auf die Güte des Bieres einen Einfluß auszuüben. Ein Vergleich des Extraktgehaltes des Malzes und des löslichen Eiweißgehaltes zeigt, daß

[19]) Chem.-Ztg. Repert. *1904.* 28, 161.

zwischen denselben Beziehungen nicht bestehen. Der Gehalt an löslichem Eiweiß ist bei allen Malzgruppen ziemlich derselbe, sowohl hinsichtlich der Mittelzahlen wie der Grenzzahlen. Um zu zeigen, welchen Einfluß die Länge des Gewächses auf den Gehalt an löslichem Eiweiß ausgeübt haben kann, sind in einer Tabelle die mechanischen Analysen der Malze mit dem Höchst- und Mindestgehalt an löslichem Eiweiß zusammengestellt. Man sieht daraus, daß der höhere Gehalt an löslichem Eiweiß durchaus nicht immer von einem stärkeren Gewächse herrührt, daß hier auch andere Verhältnisse eine Rolle spielen müssen. (Allgem. Anzeiger f. Bierbr., Mälz. u. Hopfenb. *1905*. **21**, 341.) *ϱ*

Zusammensetzung der Kamelmilch.

Verf. bespricht die Eigenschaften der Kamelmilch und gibt eine Durchschnittsanalyse derselben im Vergleich zur Frauenmilch (nach J. Koenig):

	Kamelmilch	Frauenmilch
Extrakt bei 100	123,95	125,90
Mineralstoffe	7,00	3,10
Butterfett	53,79	37,80
Lactoseanhydrid	32,64	62,10
Casein	29,78	22,90

(Journ. Pharm. Chim. *1905*. 6. Sér. **21**, 386.) *ϑ*

Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.

Von Utz.

Bei der Konservierung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd ist besonders zu beachten, daß das käufliche sogen. medizinische Wasserstoffsuperoxyd infolge verschiedener schädlicher Zusätze, die ihm behufs längerer Haltbarkeit gemacht zu werden pflegen, nicht verwendbar ist. Bei größeren Mengen Milch müssen die zu deren Aufnahme bestimmten Blechgefäße besonders sorgfältig verzinnt und gut verschließbar sein; die Milch muß darin öfters durchgemischt werden. Was den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch anbetrifft, so ist zu berücksichtigen, daß es von den in der Milch enthaltenen Enzymen unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzt wird; demzufolge wird nach Ablauf einer gewissen Zeit Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr nachweisbar sein. Zerstört man aber vor dem Zusatze von Wasserstoffsuperoxyd die in der Milch enthaltenen Fermente durch Erhitzen, also durch Kochen der Milch, so wird naturgemäß ein etwa erfolgter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd viel längere Zeit nachweisbar sein in dieser gekochten Milch als in einer rohen Milch. Aus den Versuchen des Verf. ergibt sich weiter: 1. Titansäure, ebenso Vanadinsäure eignen sich in besonderem Grade zum Nachweise eines Wasserstoffsuperoxydzusatzes zur Milch, mag diese roh oder gekocht sein. 2. Für den Nachweis eines Wasserstoffsuperoxydzusatzes zur Milch kommt als wesentlicher Faktor in Betracht, ob die Milch vor dem erfolgten Zusatze des Konservierungsmittels erhitzt wurde oder nicht. 3. Wasserstoffsuperoxyd ist in erhitzter Milch viel länger nachweisbar als in roher. 4. Die Temperatur übt einen starken Einfluß auf die Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes aus. 5. In Anbetracht dieser Tatsachen ist die Prüfung der Milch auf einen etwaigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort nach der Einlieferung vorzunehmen, wenn man auch, wie Arnold und Mentzel nachgewiesen haben, die Wirkung der Oxydase auf Wasserstoffsuperoxyd durch rasches Aufkochen und nachfolgendes schnelles Abkühlen in kleinen Mengen Milch aufheben kann, ohne daß wesentliche Verluste an Wasserstoffsuperoxyd eintreten; kocht man aber größere Mengen roher Milch, z. B. 100 ccm, auf, so ist nach den genannten Autoren der Verlust an Wasserstoffsuperoxyd so erheblich, daß sich letzteres in einer Verdünnung von 0,005 g in 100 ccm Milch meistens nicht mehr nachweisen läßt. (Milchw. Zentralbl. *1905*. **1**, 175.) *ω*

Biologische und biochemische Studien über Milch.

Von C. J. Koning.

I. Teil: Die bakterizide Phase.

Bei der Untersuchung der Beschaffenheit der biologischen Eigenschaften der Milch machte Verf. einige Wahrnehmungen, die er später einer sehr ausführlichen Untersuchung unterwarf. Die Untersuchung hinsichtlich der bakteriziden Eigenschaften der frischen Milch hat zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Die Bakterien erfahren beim Überbringen von dem einen in das andere Medium eine Lähmung, weswegen die Vermehrung eine gewisse Zeit hindurch still steht. 2. Die frische Milch enthält toxische Stoffe wahrscheinlich hämatogenen Ursprungs. 3. Die Milch macht, nachdem sie die Drüsen verlassen hat, eine Periode durch, in welcher keine Vermehrung, sondern ein Absterben von Bakterien wahrzunehmen ist. Diese Periode wird die „bakterizide Phase" genannt. 4. Durch bakteriologische Untersuchung läßt sich die „bakterizide Phase" konstatieren. 5. Milch, welche reich an Bakterienarten ist, zeigt die bakterizide Phase weniger deutlich als Milch, welche arm an Bakterienarten ist. 6. In Milch, welche so sauber wie möglich entnommen ist, bleiben die Toxine länger wirksam. 7. Die Toxine der Milch wirken bei 37° C. stärker als bei den niedrigeren Temperaturen. 8. Die bakterizide Phase wird bei höherer Temperatur verkürzt. 9. Die Toxine der Milch besitzen gegen verschiedene Bakterienarten eine spezifische Wirkung. 10. Während der bakteriziden Phase erfahren folgende Bakterien ein Absterben: Bacillus coli communis, Bacillus fluorescens liquefaciens, Bacillus acidi lactici Hueppe, Bacillus subtilis, Bacillus mesentericus und einige allgemein verbreitete Milchbakterien. 11. Biestmilch besitzt eine stark toxische Wirkung auf die Colibakterien. 12. Damit die toxische Wirkung gegen Bakterien erhalten bleibe, ist es zweckmäßig, die Milch so sauber wie möglich zu entnehmen, so schnell wie möglich abzukühlen und zu verwenden. 13. Höchst wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen den bakteriziden Eigenschaften der Milch und denjenigen des Blutes. 14. Das Laktoserum besitzt, ebenso wie das Blutserum, toxische Eigenschaften gegenüber bestimmten Bakterien. 15. Durch Kochen der Milch gehen die bakteriziden Eigenschaften verloren. 16. Es ist möglich, bei der frischen Handelsmilch, welche eine Temperatur von 10° C. oder darunter besitzt, die bakterizide Phase ganz oder teilweise zu konstatieren. 17. Im Winter und wahrscheinlich auch im Sommer gibt die Bakterienflora der Handelsmilch einen Ausweis über das Alter der Milch. 18. Individuelle Eigenschaften der Kuh stehen in Beziehung zu dem Gehalt der Milch an Toxinen. 19. Es muß ein Zusammenhang bestehen zwischen dem Toxin in der Biestmilch, welcher das Absterben der Colibakterien veranlaßt und der Bekämpfung von Colibacillosis durch Darreichung von frischer Milch an Kälber unmittelbar nach ihrer Geburt. 20. Die Säurebakterie von Hueppe, welche in der Handelsmilch anzutreffen ist, erfährt während der bakteriziden Phase der frischen Milch eine Absterbung, weswegen sie alsdann keinen Einfluß auf den Säuregrad hat. 21. Frische Milch wirkt der Entwicklung von Penicillium glaucum Lk. entgegen. (Milchw. Zentralbl. *1905*. **1**, 49, 97.) *ω*

Über die Herstellung von Käse aus sterilisiertem Eiereiweiß. Ein Beitrag zur Frage über die Bedeutung der Bakterien für die Käsereifung. (6. Mitteilung.)

Von Antonio Rodella.

Nach einer längeren Polemik gegen eine Arbeit von v. Freudenreich und Thöni, die bekanntlich die Ansicht, daß Anaeroben an der Käsereifung erheblich beteiligt seien, nicht teilen, schildert Verf. die von ihm als ausschlaggebend betrachteten Versuche mit Eiereiweiß. Dieses wurde sterilisiert, dann mit einer Mischung von 10-proz. Kochsalzlösung und einer gut entwickelten Milchkultur der Rodellaschen Käseanaeroben und einer Milchkultur von Bact. lactis acidi versetzt. Nach 1—2 Monaten sollen die so behandelten Produkte deutliche Zeichen einer käseartigen Reifung gezeigt und auch käseartig geschmeckt haben, während bei alleinigem Zusatz der Kultur von Bact. lactis acidi derartiges nicht zu beobachten war. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [II] **14**, 297.) *sp*

Über Fleischextrakte.

Von H. Otto.

Verf. betont, das Bestreben müsse darauf gerichtet sein, ein Fleischextrakt zu erzielen, welches das feine Aroma der frischen Bouillon sich bewahrt habe, da hierin das Belebende und Erfrischende, also der Wert der Bouillon, zu suchen sei. Das wäre eine außerordentliche Errungenschaft und würde die ganze Fleischextraktfabrikation umwälzen. (Pharm. Ztg. *1905*. **50**, 350.) *s*

Zur Kenntnis der Safranverfälschungen.

Von A. Nestler.

Verf. hatte 5 Proben ganzen Safran unter den Händen, bei welchen man bei der Prüfung mit der Lupe teils orangegelbe Flecken, zum Teil einen grauen Überzug bemerkte. Wurden die Safrannarben unter Olivenöl mikroskopisch geprüft, so erwies sich der erwähnte Überzug als kristallinische Schollen und teilweise auch als schief rhombische Prismen und abgestutzte Pyramiden, welche sich durch die Reaktionen mit α-Naphthol und Schwefelsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin und mit Fehlingscher Lösung als Zucker identifizieren ließen. Verf. hält es für vollständig ausgeschlossen, daß der Zucker aus dem Safran stammt und durch eine Efflorescenz auf die Narbenoberfläche gelangt sein kann, sondern nimmt in allen Fällen eine Verfälschung an. Der aus Zucker bestehende Überzug haftete bei den meisten Safranproben den Narben fest an und konnte auch durch Abschaben unter Olivenöl nicht rein gewonnen werden. In einem Falle gelang die Isolierung in folgender Weise: Eine größere Anzahl Safrannarben rührte man unter Anwendung eines Glasstabes mit 96-proz. Alkohol kräftig durch, goß den Alkohol, welcher die Kristalle suspendiert enthält, in ein Spitzglas ab und wiederholte die Behandlung der Narben mit Alkohol. Haben sich aus den vereinigten Alkoholmengen die Kristalle neben kleinen pflanzlichen Geweben abgeschieden, so wird der Alkohol vorsichtig abgegossen und der Bodensatz so lange durch Dekantieren mit Alkohol ausgewaschen, als noch Farbstoff in Lösung geht. Den jetzt grauweißen Rückstand reinigt man durch Zusatz von Wasser, in welchem er sich von den vorhandenen pflanzlichen Bestandteilen löst. Der beim Eindampfen der wässerigen Lösung zurückbleibende Zucker ist nicht hygroskopisch und zeigt am meisten Ähnlichkeit mit Milchzucker. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905*. **9**, 337.) *st*

Über den Sandgehalt der Paprika.

Von R. Windisch.

Auf Grund seiner früheren Untersuchungen machte Verf. den Vorschlag, daß ein Gehalt von Sand bis zu 0,5 Proz. in dem Mahlprodukte der Paprikaschoten als normaler Sandgehalt zu betrachten sei. Ist der Sandgehalt höher als 0,5 Proz., jedoch geringer als 1,50 Proz., so würde die Ware als unrein (sandig) anzusprechen sein; bei einem höheren Sandgehalte als 1,50 Proz. wäre die Ware zu beanstanden. Verf. hat die diesbezüglichen Untersuchungen fortgesetzt und berichtet über die Untersuchung von 20 solcher Paprikaproben, in denen die Rohasche und der Sandgehalt bestimmt, außerdem auch jede mikroskopisch untersucht und auf das Vorhandensein fremder Farbstoffe geprüft wurde. Zwei von fremden pflanzlichen Fragmenten freie, makroskopisch aber verdächtige Proben enthielten 9,78 bezw. 16,14 Proz. Sand. In den mikroskopisch vollkommen reinen Proben war der Sandgehalt normal, nur eine Probe enthielt etwas mehr, 0,2 Proz. über den normalen Gehalt. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. *1905.* 8, 73.) *ω*

Dr. Oetkers Backpulver.

Von Aufrecht.

Dieses beliebte Backpulver besteht nach des Verf. Untersuchung aus Weinsäure 1, Weinstein 70, Natriumbicarbonat 9 und Stärkemehl 20 Proz. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 398.) *s*

Weshalb verbietet das Nahrungsmittelgesetz die chemischen Konservierungsmittel? Von W. Obst. (Zentralbl. Pharm. Chem. *1905.* **1**, 34.)

Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung, nebst Bemerkungen zur quantitativen Feststellung des Milchzuckers und Milcheiweißes. Von Th. Lohnstein. (D. pharm. Ges. Ber. *1905.* **15**, 98.)

Bestimmung des Fettgehaltes, Wasser- und Nichtfettgehaltes von Butter und Rahm mittels Acetons. Von P. Soltsien. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 398.)

6. Agrikulturchemie.

Über Kalkstickstoff.

Von M. Glasenapp.

Das Calciumcyanamid $CaCN_2$ wird nach Frank erhalten durch Überleiten von atmosphärischer Luft über erhitztes Calciumcarbid unter Abscheidung von Kohle. Durch Behandlung mit hochgespannten Wasserdämpfen wird der ganze Stickstoffgehalt, 20—21 Proz., in Ammoniak verwandelt. Da sich dieser Prozeß bei richtiger Behandlung auch durch die Bodenfeuchtigkeit der Erde vollzieht, so ist der Kalkstickstoff ein Konkurrent des schwefelsauren Ammoniums und Chilisalpeters für die Düngung des Ackers. Die erste Fabrik für Calciumcyanamid ist in Italien angelegt. Als geeignete Kraftquellen für den Betrieb weist Frank auf die Torfmoore hin. Sollten günstige Resultate erzielt werden, so hat der neue Produktionszweig der chemischen Industrie eine große Bedeutung. Für Rußland dürfte diese, wie Verf. sagt, nicht gering sein, weil wegen ungenügender Entwicklung der Kohlengasindustrie die Produktion von Ammoniumsulfat noch lange nicht hinreicht, um den Stickstoffbedarf der Landwirtschaft zu decken. Was die Betriebskraft anbelangt, so finden sich in dem Flachlande naturgemäß nur unzureichende Wasserkräfte. Die Industrie wäre somit in der Hauptsache auf den Kaukasus und den Ural, sodann auf Finnland angewiesen. Namentlich sind die Abhänge des nördlichen Kaukasus zum Schwarzen und Kaspischen Meer sehr wasserreich und haben den erforderlichen reinen Kalk in Fülle. Eine bis jetzt in den Ostseeprovinzen noch nicht ausgenutzte Wasserkraft ist ein Fall des Windauflusses bei Goldingen, er würde mit seinen 900 P.-S. wohl nur einen bescheidenen Anfang ermöglichen. Von größerer Bedeutung dürften aber vielleicht die Torfmoore werden; die ausgedehnten Moorlager in der Nachbarschaft Rigas z. B. harren noch immer einer entsprechenden Verwendung. Vorläufig sind allerdings die ökonomischen Resultate der italienischen Anlage abzuwarten. (Rigasche Ind.-Ztg. *1905.* **31**, 49.) *a*

Vergleichende Düngungsversuche mit Kalkstickstoff, Chilisalpeter und gebranntem Kalk zu Futterrüben.

Von C. Aschman.

Die Versuche des Verf. lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen: Durch den Chilisalpeter ist der größte Gesamtertrag erzielt. Der Mehrertrag inbezug zu Kalkstickstoff beträgt 26 kg Rüben auf 1 a, wogegen dieser 9 kg Blätter auf derselben Fläche mehr lieferte. Die geringere Erträge nach Kalkstickstoffdüngung führt Verf. auf das nicht genügend tiefe Unterbringen des Düngers zurück. Schädlichen Einfluß hat Kalkstickstoff in keinem Falle ergeben. Chilisalpeter hat die größte Trockensubstanzmenge, Kalkstickstoff die höchste Stickstoffbindung aufzuweisen. Der Mehrertrag auf der spezifisch mit Kalk gedüngten Parzelle und der höchste Zuckergehalt hier beweist, daß Kalk auf diesem Versuchsboden günstig gewirkt hat (es war mittelschwerer Diluvialboden mit Kiesgerölle und ein wenig Trümmer, die aus dem Devon stammen). Der Kalk des Kalkstickstoffes scheint jedoch nicht sehr gewirkt zu haben, da die betr. Parzelle sonst mehr Zucker produziert haben müßte. (Sonderabdruck aus dem „Landwirt" *1905*, No. 37.) *c*

Beiträge zur Erkenntnis des Einflusses verschiedener Kohlenhydrate und organischer Säuren auf die Metamorphose des Nitrates durch Bakterien.

Von J. Stoklasa und E. Vitek.

Als Stickstoffnährquelle wurde in den Versuchen ausschließlich Natriumnitrat verwendet, von Kohlenstoffnährquellen entweder Kohlenhydrate (verschiedene Hexosen und Pentosen) oder organische Säuren, die mit Natriumcarbonat neutralisiert wurden, so zwar, daß immer nur eine dieser Substanzen anwesend war. Ferner enthielten die Nährböden an anorganischen Salzen in 1000 ccm: K_2HPO_4 1,25 g, K_2SO_4 0,20 g, $CaCl_2$ 0,05 g, $MgCl_2$ 0,05 g, Na_2CO_3 0,10 g, $FePO_4$ 0,05 g. Die Bakterien, deren Einfluß auf die Zersetzung der Nitrate studiert wurde, werden eingeteilt in zwei Gruppen: Solche, die den Nitratstickstoff allmählich in Ammoniak überzuführen vermögen, Ammonisationsbakterien, und solche, die eine tiefergehende Zersetzung einleiten, indem sie elementaren Stickstoff frei machen, Denitrifikationsbakterien. Zur ersten Gruppe gehören Proteus vulgaris, Proteus Zenkeri, Bac. ramosus liquefaciens, Bac. mycoides, Bac. subtilis, Bac. megatherium, Clostridium gelatinosum, zur zweiten Bact. Hartlebi, Bac. fluorescens liquefaciens, Bact. pyocyaneum, Bact. Stutzeri, Bact. filefaciens, Bac. denitrificans, Bact. coli commune, Bact. nitrovorum und Bac. typhi abdominalis. Die Art der Kohlenstoffquelle ist für die einzelnen Glieder beider Grupen von verschiedener Bedeutung. So wirkt Clostridium gelatinosum ganz besonders intensiv bei Gegenwart von Arabinose. In allen Fällen ist salpetrige Säure ein intermediäres Produkt der Salpeterzersetzung, und zwar erfolgt ihre Bildung aus der Salpetersäure durch den in statu nascendi sich bildenden Wasserstoff, der neben Kohlendioxyd durch Zersetzung der Kohlenhydrate oder der organischen Säuren mittels der Atmungsenzyme sich bildet. Dieser Abbau der Kohlenhydrate geht bei den Denitrifikationsbakterien weit schneller vor sich als bei den Ammonisationsbakterien. Ganz ähnlich wie Nitrate zu Nitriten, werden in den entsprechenden Kulturen Chlorate zu Chloriden, Arsenate zu Arseniten, Ferricyanide zu Ferrocyaniden reduziert. Die Salpetergärung wird daher erklärt durch das Sauerstoffbedürfnis der Denitrifikationsbakterien. Von den Hexosen vermögen Glykose, Fructose und Galaktose, von Pentosen Xylose und Arabinose, von den Säuren Milchsäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure bei allen angeführten Bakterienarten zur Bildung von organischem Stickstoff aus der Salpetersäure beizutragen. Diejenigen Kohlenhydrate, welche im Boden vorhanden sind oder sich dort bilden können, sind nicht als besonders gute Nährmaterialien für die Denitrifikationsbakterien zu betrachten, wohl aber für langsame Ammonisation tauglich. Auch überwiegen in den Rübenböden, bei denen man mit Salpeterdüngung rechnen muß, die Ammonisationsbakterien. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 102, 183.) *sp*

Über die gegenseitige Einwirkung (Wechselwirkung) der Nährsalze bei der Aufnahme mineralischer Nahrung durch die Pflanzen.

Von P. Kossowitsch.

Versuche, die am Moskauer landwirtschaftlichen Institut ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß die Phosphorsäure der rohen Phosphorite von den Pflanzen besser ausgenutzt wird, wenn letzteren der Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen und nicht als Nitrat gegeben wird. Verf. hat von neuem Versuche angestellt, um festzustellen, ob und in welchem Maße die Phosphorsäureassimilation (Phosphorite) durch die Form der Stickstoffzugabe beeinflußt wird, wenn die Möglichkeit einer Nitrifikation des Ammoniaks ausgeschlossen ist, wobei gleichzeitig die Wirkung von Natrium- und Ammoniumnitrat, sowie von Ammoniumsulfat verglichen werden sollte. Trat hierbei in der Tat ein Unterschied auf, so kam es zweitens darauf an, festzulegen, wodurch denn eigentlich der verschiedene Einfluß der 3 genannten Salze bedingt wird. Die allgemeinen Resultate dieser Versuche sind folgende: Die Pflanze vermag in gleichem Grade sich sowohl den Nitrat- wie den Ammoniak-Stickstoff nutzbar zu machen, jedoch üben die Formen, in denen diese Stickstoffquellen dem Nährsubstrat zugeführt werden, in doppelter Hinsicht eine sehr wesentliche indirekte Wirkung aus, indem sie sowohl die allgemeine Entwickelung der Pflanze selbst, wie auch die Ausnutzung derjenigen Nährstoffe seitens der Pflanze beeinflussen, die sich im Nährsubstrat befinden. Dienen als Stickstoffquelle nur Nitrate, so nimmt die Pflanze aus der Nährlösung mehr Säuren als Basen auf und ruft dadurch alkalische Reaktion des Nährsubstrates hervor, die, wenn sie nicht durch irgend einen Nebenbestandteil des Nährsubstrates paralysiert wird, einen schädlichen Einfluß auf die Entwickelung der Pflanze selbst ausüben kann und die Fähigkeit ihrer Wurzeln, auf das umgebende Medium lösend einzuwirken, entweder herabzusetzen oder zu erhöhen vermag. Wird der Pflanze im Nährsubstrat nur der Stickstoff eines Ammoniumsalzes geboten, so nutzt die Pflanze aus der Gesamtsumme der Basen und Säuren, die sich in der Nährlösung befinden, in größerer Menge die Basen als die Säuren aus; die dabei frei werdenden Säureradikale rufen, wenn sie nicht durch Nebenbestandteile des Nährsubstrates (wie z. B. $CaCO_3$) neutralisiert werden, saure Reaktion des Nährsubstrates hervor, die, wenn sie gewisse Grenzen übersteigt, der allgemeinen Entwickelung der Pflanzen schadet, aber gleichzeitig eine

lösende Wirkung auf das umgebende Medium ausübt und so der Pflanze größere Nährstoffmengen zur Verfügung stellt. Verfügt die Pflanze zu ihrer Ernährung sowohl über Ammoniak-, wie auch über Nitratstickstoff in Form von salpetersaurem Ammonium, so nutzt sie gleichzeitig beide Stickstoffformen aus und beeinflußt die Reaktion des Nährsubstrates nicht, wenigstens nicht wesentlich, d. h. verändert die letztere weder in dem einen, noch in dem anderen für sie selbst ungünstigen Sinne. Daher befindet sich die Pflanze in diesem Falle unter den für die Entfaltung ihrer normalen Tätigkeit günstigsten Bedingungen. Der Einfluß der Produkte, die durch die Einwirkung der Pflanze auf die Nährlösung entstehen, braucht nicht die ganze Masse des ungelösten Substrates zu berühren, sondern kann auf einzelne Teile desselben gerichtet sein. Beim Studium der Gesetze der Pflanzenernährung ist es notwendig, mehr, als das bisher geschehen ist, auf die allgemeinen Bedingungen zu achten, unter denen sich die Pflanze befindet. Je nach den „hygienischen" Bedingungen, denen wir die Pflanzen unterwerfen, sind wir imstande, ihr Verhalten dem sie ernährenden Kulturmedium gegenüber völlig zu ändern. Diese Resultate weisen besonders auf den komplizierten Zusammenhang, einerseits der einzelnen Verbindungen der Nährlösung miteinander, und andererseits zwischen der letzteren und den ungelösten Stoffen des Bodens in den Beziehungen jener und dieser zur Pflanze und dieser letzteren zu ihnen selbst. (Russ. Journ. experiment. Landw. *1904*. **5**, 598.) *ω*

Über die chemische Zusammensetzung und den Nährwert des Hafers.

Von Franz Tangl, M. Korbuly und St. Weiser.

Im vergangenen Jahre haben die Verf. 80 Proben des im Jahre 1902 in verschiedenen Gegenden Ungarns gewachsenen Hafers untersucht; hiernach ist die durchschnittliche Zusammensetzung desselben folgende: 88 Proz. Trockensubstanz, 84,77 Proz. organische Substanz, 11,37 Proz. Rohprotein, 5,97 Proz. Rohfett, 90,96 Proz. Rohfaser, 56,47 Proz. stickstofffreie Extraktstoffe, 3,23 Proz. Asche, 11,07 Proz. Pentosane, 4124 Kal. Energie in 100 g. Die einzelnen Nährstoffe wurden vom Pferde und Schafe folgendermaßen ausgenutzt:

	Resorbiert in Proz. der verzehrten Menge im Pferde	im Schafe
Organische Substanz	59,67	66,3
Rohprotein	68,22	63,8
Rohfett	54,01	62,6
Rohfaser	7,12	40,3
N-freie Extraktstoffe	69,30	72,0
Pentosane	15,15	36,1
Energie	58,70	64,5

Der Hafer wird daher vom Schafe besser ausgenutzt als vom Pferde. Von der Gesamtenergie des Hafers wurden im Pferde 54,8 Proz., im Schafe 53,85 Proz. verwertet. 1 kg lufttrockner Hafer (Wassergehalt 12 Proz.) enthält daher für das Pferd 2260 Kal., für das Schaf 2221 Kal. verwertbarer Energie. Zwischen dem Hektolitergewicht und der chemischen Zusammensetzung des Hafers bestand kein Zusammenhang. (Landw. Jahrb. *1905*. **34**, 65.) *ω*

Beiträge zur Kenntnis der Qualitätsverbesserung der Gerste in Österreich.

Von Julius Stoklasa.

Verf. suchte zunächst die Frage zu beantworten, ob durch Anwendung von Chilisalpeter eine Vermehrung der stickstofthaltigen Substanzen im Boden vor sich geht, d. h. in der Richtung, daß nicht nur eine Vermehrung des Stickstoffgehaltes im Boden an und für sich im ersten Jahre erfolgt, sondern daß die Düngung mit Chilisalpeter auch einen günstigen Einfluß auf die Vermehrung der niederen Organismen hat, was die Vermehrung des Stickstoffes im Boden durch Assimilation des Luftstickstoffes und die Vermehrung der Assimilationsbakterien zur Folge hat. Es zeigte sich, daß eine Anreicherung des Stickstoffgehaltes nur in der Ackerkrume stattfindet, woselbst aktive Bakterien vorhanden sind. In den Böden, auf welchen intensive Rübenkultur betrieben und daher stark mit Salpeter gedüngt wird, verwandelt sich der nicht verbrauchte Salpeterstickstoff in organischen Stickstoff und Ammoniak, und zwar waren von dem Gesamtstickstoff 5—10 Proz. in Form von Ammoniak vorhanden. Wird nun Gerste auf die Zuckerrüben als Nachfrucht angebaut, und die Stickstoffmenge nicht entsprechend dem Phosphorsäure- und Kaligehalte reguliert, bezw. diese durch Düngung angemessen erhöht, so findet man bei der Gerste einen größeren Strohertrag und eine Anreicherung von Eiweißstoffen in der Frucht und eine Depression der Stärke im Endosperm. — Aus den weiteren Untersuchungen geht hervor, daß die Qualität der Braugerste entschieden durch Düngung mit Kalisalzen und Phosphorsäure erhöht werden kann, insbesondere, wenn sich ein hinreichender Vorrat von Stickstoffverbindungen im Ackerboden vorfindet, oder wenn zur Erhöhung des Gerstenertrages Chilisalpeter verwendet wird. Nach der Quantität der stickstofthaltigen Stoffe, die das Wurzelsystem der Gerste zur Disposition hat, richtet sich auch der Ersatz von Kali und Phosphorsäure. Durch einen solchen Modus wird eine Gerste, welche sich durch vorzügliche Keimungsenergie und geringen Spelzengehalt auszeichnet, vor allem aber eine Gerste erzielt, in welcher sich die Eiweißstoffe zur Stärke im Verhältnis von 10 : 70 befinden, somit die höchste Malz- und Extraktausbeute verbürgen. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. *1905*. 8, 1.) *ω*

Trocknen der Rübenblätter.

Von Bedau.

Das Trocknen ist technisch auf verschiedene Weise wohl ausführbar und liefert ein sehr bekömmliches Beifutter, der finanzielle Teil scheint aber bisher nur für Großgrund- und Domänenbesitzer befriedigend gelöst, während sich für kleinere Betriebe mit vielen Teilhabern immer noch bedeutende Schwierigkeiten ergeben, die zur Vorsicht mahnen. (D. Zuckerind. *1905*. **30**, 679.) *λ*

Die Meliorationen in Italien und der Rübenbau.

Von Huck.

In einem umfangreichen, außergewöhnlich interessanten Artikel gibt Verf. ein Bild der wahrhaft großartigen und für Wohlstand und Gesundheit der Bevölkerung gleich segensreichen Meliorationsarbeiten (wesentlich Ent- und Bewässerungen) des Bodens und erörtert deren Zusammenhang mit Entwickelung und Gedeihen der Rübenzuckerindustrie. (Ztschr. Zuckerind. *1905*. **55**, 81.) *λ*

Zuckerrübenbau in Irland.

Entgegen den Versprechungen der Agitatoren hat sich der Rübenbau in Irland nicht als lohnend erwiesen und dürfte keine Verbreitung finden. (Internat. Sugar Journ. *1905*. **7**, 161.) *λ*

Zuckerrohrbau in Hawaii.

Von Perkins.

Neuerdings ist eine sehr bedenkliche Rohrkrankheit, ähnlich oder identisch mit Wakkers und Wents Rotfäule aufgetreten und hat binnen kurzer Zeit schon ungeheuren Schaden angerichtet. (Internat. Sugar Journ. *1905*. **7**, 159.) *λ*

Zuckerrohrbau in Hawaii.

Von Eckart.

Der Aufsatz bespricht hauptsächlich die von Eckart und von Maxwell eingeführten Methoden der Bewässerung und deren Durchführung und Ergebnisse. (Sucr. indigène *1905*. **65**, 425.) *λ*

Über Rübenschäden 1904.

Von Hollrung.

Verf. erörtert zwei für das abnorm trockne Jahr 1904 sehr charakteristische Erscheinungen: das massenhafte Auftreten blattminierender Insekten, besonders der Fliege Authomyia conformis, und die unerhört intensive und weitverbreitete Trockenfäule, die als Hungererscheinung nach dem Satze „corpora non agunt nisi fluida" aufzufassen und durch Erhöhung der wasserhaltenden Kraft des Bodens (Lockerung, Zufuhr von viel Kalk und organischer Substanz), sowie durch schwache Stickstoffgaben (zur Verhinderung üppigen Anfangswachstumes) zu bekämpfen ist. (Ztschr. Zuckerind. *1905*. **55**, 411.) *λ*

Ein neuer Zuckerrohrschädiger.

Von Bethune.

In Britisch-Guyana ist ein Schmetterling aufgetreten, dessen Raupen, durch Einbohren in die unteren Stengelglieder und völliges Abfressen, das Rohr in erschreckendem Maße zum Absterben bringen; der Schaden ist bereits ein gewaltiger. (Internat. Sugar Journ. *1905*. **7**, 187.) *λ*

Das Besenhirsekorn als Futtermittel. Von Fr. Tangel, St. Weiser und A. Zaitschek. (Landw. Jahrb. *1905*. **34**, 3.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Verflüssigung von gelatinierter essigsaurer Tonerdelösung.

Von C. Dietrich.

Die Verflüssigung gelingt durch Zusatz von 1 Proz. Borsäure. Ein solcher Zusatz darf als unbedenklich angesehen werden. (Pharm. Ztg. *1905*. **50**, 350.) *s*

Über lösliches Kalomel (Kalomelol).

Von Galewsky.

Das von Heyden hergestellte kolloidale Kalomel enthält etwa 75 Proz. Kalomel nebst 25 Proz. Eiweißsalzen. Es ist ein weißgraues Pulver, so gut wie geschmacklos, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, in kaltem Wasser ungefähr 1 : 50 zu einer milchähnlichen Flüssigkeit löslich. Es löst sich auch in Eiweißlösungen, Blutserum usw. Eine daraus hergestellte Salbe wurde mit gutem Erfolg verwendet für Einreibungskuren milderer Art, bei empfindlicher Haut oder Quecksilberidiosynkrasie auch zu energischeren an Stelle der dann nicht verwendbaren gewöhnlichen Quecksilbersalbe. Auch innerlich findet es Anwendung in Form von Tabletten, denen zur Aufhebung der dem Kalomel an sich innewohnenden Abführwirkung Opium zugesetzt ist. Für lokale Anwendung dient eine Mischung mit Amylum; ferner leisten mit Kalomelol imprägnierte Verbandstoffe gute Dienste bei Behandlung luetischer Effloreszenzen und verhärteter Drüsen. (Münchener medizin. Wochenschr. *1905*. **52**, 506.) *sp*

Darstellung von Unguentum Hydrargyri Ph. Dan.

Von L. Mörck-Hansen.

200 g Quecksilber werden mit einem geschmolzenen und wieder etwas abgekühlten Gemisch von 140 T. Schaftalg und 60 T. Benzoefett zusammengerieben, bis die Quecksilberkügelchen nicht mehr beobachtet werden können, und danach wird diese Masse mit 110 T. Schaftalg und 490 T. Benzoefett, das vorher zusammengeschmolzen und wieder etwas abgekühlt worden ist, zusammengeknetet. (Arch. Pharm. og Chem. *1905.* **12**, 118.) *h*

Über Unguentum sulfuratum mite = Thiolan.

Von Hans Vörner.

Mit dem Namen Thiolan bezeichnet Verf. eine Schwefelsalbe, die sich vor allen bisherigen dadurch auszeichnet, daß der Schwefel im Salbenkonstituens teils gelöst, teils äußerst fein verteilt ist. Wodurch dies erreicht wurde, ist in der Abhandlung nicht angegeben. Diese Salbe ist nun bei einer großen Reihe von Hautkrankheiten mit gutem Erfolge und unter Vermeidung aller Reizerscheinungen verwendet worden, da sie besser als alle sonst in gleicher Richtung wirksamen Mittel von der Haut vertragen wird. Weitere Vorzüge sind, daß Thiolan hell, geruchlos und in dünner Schicht durchsichtig ist. Die Energie der Behandlung läßt sich nach Versuchen von Steiner durch Kombination mit elektrischer Bogenlichtbehandlung erheblich steigern. (Münchener med. Wochenschr. *1905.* **52**, 751.) *sp*

Alkohol-Silber-Salbe.

Von A. Loewe.

Um die Wirkung der Alkoholverbände mit der des kolloidalen Silbers zu verbinden, zugleich die durch reinen Alkohol zu gewärtigenden Reizwirkungen zu vermeiden, hat auf Veranlassung des Verf. die Fabrik von Eugen Dieterich eine Salbe hergestellt, die $^1/_2$ Proz. Kollargol, 70 Proz. 96-proz. Spiritus, Natronseife, Wachs und etwas Glycerin enthält. Verf. und andere Ärzte haben diese Salbe bisher mit Erfolg angewendet bei verschiedenen Erkrankungen der Haut, Wunden, Abszessen, Schwellungen der Weichteile und der Gelenke, Verbrennungen, Entzündungen usw. Ungünstige Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (Allg. med. Zentralztg. *1905.* **74**, 162.) *sp*

Eine neue Form der Eisendarreichung.

Von P. Meißner.

Um jede Oxydation des Ferrosalzes zu verhindern, wird trocknes Ferrosulfat (9 T.) mit trocknem Natriumcarbonat (7,5 T.) und wasserfreiem Lebertran (12 T.) verrieben und unter Vermeidung von Luftblasen in Gelatinekapseln eingeschlossen. Diese Kapseln werden als Blaudsche Plenulae bezeichnet. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 344.) *sp*

Minderwertiger Liquor Cresoli saponatus.

Von B. Schumacher.

In letzterer Zeit wurde vielfach angeblich Liquor Cresoli saponatus D. A.-B. IV zu auffallend billigen Preisen angeboten. Verf. fand, daß solche ausdrücklich als Liq. Cres. sap. D. A.-B. IV bezeichneten Präparate überhaupt kein Kresol enthielten, sondern 95-proz. rohe Carbolsäure. Die bekannte Reaktion mit Weingeist und Eisenchlorid läßt sofort den Unterschied erkennen. Ein mit Kresol hergestelltes Präparat gibt dabei eine lachsähnliche, ein mit Carbolsäure hergestelltes eine schmutzig grüne Färbung. (Pharm.-Ztg. *1905.* **50**, 358.) *s*

Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten.

Von J. Herzog.

Verf. ist durch seine Versuche zu dem überraschenden Ergebnisse gekommen, daß das Ausziehen unter Druck nicht vorteilhaft, sondern in den meisten Fällen ungünstig wirkt, indem der Extraktgehalt der Auszüge nicht erhöht, sondern wesentlich vermindert wird. Eine endgültige Erklärung für den schädigenden Einfluß des Druckes vermochte Verf. nicht zu finden. Um festzustellen, ob sich der schädigende Einfluß des Druckes auch beim Lösen fester Substanzen geltend macht, oder ob er sich nur auf die Extraktion von Vegetabilien beschränkt, wurden Lösungen von Succus Liquiritiae und Gummi arabicum einerseits im Druckapparate, andererseits in einer einfachen Flasche bereitet. Die Lösungen im Druckapparate gingen etwas schneller von statten, wodurch bewiesen ist, daß die Pflanzenfaser bezw. die Pflanzenzelle hier von Einfluß ist. Durch den Druck werden wahrscheinlich die Pflanzenfasern zusammengepreßt, und dadurch wird ein Durchtränken der letzteren mit Flüssigkeit verhindert. (D. pharm. Ges. Ber. *1905.* **15**, 107.) *s*

Über einige Verfälschungen und Verwechselungen des Rhizoma Hydrastis.

Von C. Hartwich und A. Hellström.

Die Verf. beschreiben folgende Verfälschungen und Verunreinigungen dieser viel gebrauchten Droge. Aus der Abteilung der Dikotyledonen: Aristolochia Serpentaria, Leontice thalictroides, Stylophorum diphyllum und Jeffersonia diphylla. Von Monokotyledonen: Trillium sessiliflorum und Cypripedilum pubescens. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 345.) *s*

Die mikroskopische Prüfung der Sumach-Verfälschungen.

Von H. Priestman.

Verf. gibt einen Überblick über die verschiedenen Schwierigkeiten, die sich den mikroskopischen Prüfungen der Sumache entgegenstellen. An der Hand einer großen Zahl äußerst scharfer mikrophotographischer Aufnahmen erläutert er dann in ausführlicher Weise die einzelnen Verfälschungen und macht auf deren jedesmalige charakteristische Erscheinungen aufmerksam. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1905.* **24**, 231.) *ϑ*

Löslichkeit des Chinins in Ammoniak und Bestimmung des Chininsulfates.

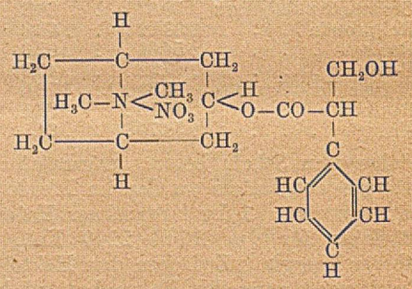
Von W. Duncan.

Obwohl es richtig ist, daß aus Chininsalzen beim Zusatz von Ammoniak im Überschuß eine Lösung des ausgefällten Chinins stattfindet, so läßt sich doch nicht behaupten, daß sich Chinin in Ammoniak leicht löst. In der Annahme, daß die Gegenwart von Ammoniak die Wasserlöslichkeit des Chinins eher vermindere als vergrößere, hat Verf. dementsprechende ausführliche Untersuchungen angestellt. Diese zeigten, daß die Zunahme der Löslichkeit nur eine scheinbare ist, daß diese vielmehr bei vermehrtem Ammoniakzusatz abnimmt, ein Verhalten, das auch bei anderen rein basischen Alkaloiden beobachtet worden ist. — Versuche, die beste Methode zur Reinheitsbestimmung des Chininsulfates zu ermitteln, ergaben, daß sich dies sowohl auf Grund der Löslichkeit des Alkaloides, wie auch auf Grund der Menge des Schwefelsäureradikals in der wässerigen Lösung erzielen läßt. Letztere Methode, die Sättigung der Schwefelsäure mit Kalk, scheint der Löslichkeitsbestimmung vorzuziehen zu sein, zumal da man bei Verwendung eines recht schwachen Kalkwassers äußerst scharfe Ergebnisse erzielt. (Pharm. Journ. *1905.* **74**, 438.) *ϑ*

Eumydrin.

Von F. Zernik.

Das unter diesem Namen von den Farbenfabriken in Elberfeld in den Handel gebrachte Ersatzmittel des Atropins ist Atropiniummethylnitrat. Unter Zugrundelegung der Willstätterschen Formel des Atropins ergibt sich für das Eumydrin die Konstitution:



Das Eumydrin soll 50 mal weniger giftig sein als das Atropin, so daß bei seiner Anwendung die Höchstgabe des letzteren überschritten werden kann; gewöhnlich sind für den inneren Gebrauch (z. B. als schweißhemmendes Mittel bei Schwindsüchtigen) Einzelgaben von 0,001 bis 0,0025 g ausreichend. Für die Augenheilkunde kommen im allgemeinen 1—5-proz. Lösungen in Betracht. Es bildet ein mikrokristallinisches weißes Pulver, ist in Wasser und Alkohol leicht, kaum löslich in Äther und Chloroform. Erwärmt man 0,01 g Eumydrin in einem Probierrohre mit 1,5 ccm Schwefelsäure bis zur beginnenden Dunkelfärbung und setzt vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit violett, und zugleich tritt ein schwacher, eigenartig aromatischer Geruch auf. — Es muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden und gehört zu den direkten Giften. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 332.) *s*

Die abführende Wirkung von Linum Catharticum.

Von R. Kobert.

Gegenüber einer Angabe des Pharmaceutical Journal, wonach dem Linin eine abführende Wirkung nicht zukommen soll, betont Verf., daß er vor 12 Jahren aus Linum Catharticum Linin dargestellt habe. Das in Gestalt langer, schneeweißer Nadeln erhaltene Linin sei an Tieren und Menschen geprüft, auch die Droge selbst, und die angegebene Wirkung sei unbedingt zu bestätigen. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 370.) *s*

Darstellung von Mel depuratum. Von P. Arauner. (Pharm.-Ztg. *1905.* **50**, 349.)

Über einige Substitutionen der Cascarillrinde. Von C. Hartwich und A. Hellström. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 353.)

Zur Kontrolle neuer Arzneipräparate. Von G. Troll. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 369.)

Über Perborate und deren therapeutische Anwendung. Von A. Kwisda. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1905.* **43**, 425.)

Über einige neue Artemisia-Öle. Von F. Rabak. (Pharm. Review *1905.* **23**, 128.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Darstellung des Pepsinfermentes aus Magenpreßsaft.

Von P. Schrumpf.

Der aus Schleimhäuten von Schweinemägen nach guten Zerhacken und innigem Verreiben mit Kieselguhr gewonnene Preßsaft wird durch Chamberlandfilter geschickt, dann der Dialyse unterworfen. Das Dialysat wird mit einer Lösung von Cholesterin in einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol geschüttelt. Der entstehende Niederschlag wird rasch abzentrifugiert, abfiltriert, in der ursprünglichen Menge Wasser suspendiert und wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt, bis höchstens noch geringe Trübung vorhanden ist. Schließlich wird die wässerige Lösung filtriert. Diese Lösung gibt keine Eiweißreaktionen, zeigt keine Labwirkung, aber im frischen Zustande meist energische Pepsinwirkung. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905*. **6**, 396.) *sp*

Pankreas und Glykolyse. (II. Mitteilung.)

Von R. Claus und G. Embden.

Gegen die früheren negativen Resultate der Verf. hatte Cohnheim den Einwand erhoben, daß entgegen seiner Versuchsanordnung physiologische Kochsalzlösung zur Verdünnung verwendet worden sei. Die Verf. widerlegen diesen Einwand durch Diskussion der früheren Versuche und durch neue, welche auch bei Vermeidung von Kochsalz keinen hitzebeständigen Pankreasaktivator nachweisen ließen. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905*. **6**, 343.) *sp*

Über Beziehungen zwischen Kohlenhydraten und stickstoffhaltigen Produkten des Stoffwechsels.

Von Fr. Knoop und A. Windaus.

Im Anschlusse an die früher mitgeteilte Beobachtung, daß bei Einwirkung von Ammoniak auf Traubenzucker im Sonnenlichte Methylimidazol gebildet wird, wird die Möglichkeit der biologischen Bildung von Alkaloiden, Eiweiß, Purinen usw. aus Kohlenhydraten erörtert. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905*. **6**, 392.) *sp*

Weitere Beiträge zur Kenntnis der aus Eiweißkörpern abspaltbaren Kohlenhydrate.

Von Leo Langstein.

Zur Isolierung der abgespaltenen Kohlenhydrate verfährt Verf. in folgender Weise: Die Eiweißsubstanzen werden 3 Std. mit verdünnter Salzsäure im Sieden erhalten, dann wird filtriert, das Filtrat mit 20-proz. Phosphorwolframsäurelösung versetzt, bis sich bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr bildet, das Filtrat vom entstandenen Niederschlage sofort mit Benzoylchlorid und Kalilauge behandelt. Die ausgeschiedenen Ester werden auf der Nutsche abgesaugt, zweimal mit verdünntem Ammoniak und einmal mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 80° getrocknet und gewogen. Aus 100 g Ovalbumin wurden so 15—30 g Benzoylester gewonnen, während Serumalbumin (kristall.) nur 0—$^1/_2$ Proz. abspaltbares Kohlenhydrat ergab. Eine weitere Prüfung ist darauf gegründet, daß Eiweißkörper, welche nur schwache Molischsche Reaktion geben, nach enzymatischer Spaltung, falls abspaltbare Kohlenhydrate zugegen waren, stark reagierende Albumosen liefern sollten. Dies ist bei Ovalbumin in der Tat der Fall. Bei Serumalbumin geben zwar nicht die Albumosen, wohl aber die Peptone eine starke Reaktion. — Im Blutglobulin scheint die früher aufgefundene Fructose nicht präformiert zu sein. Eine linksdrehende Aldose ist konstant, aber nur in sehr kleinen Mengen nachzuweisen, so daß möglicherweise nur ein mechanisches Anhaften vorliegt. Dagegen scheint Glykose, obwohl sie auch nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist, chemisch an das Eiweiß gebunden zu sein, da sie auch aus Globulin aus einer Exsudatflüssigkeit, sowie aus Globulin von 24 Std. lang mit Hefe behandeltem Blutserum erhalten werden konnte. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905*. **6**, 349.) *sp*

Über Sulfatausscheidung beim Gebrauche alkalisch-salinischer Quellen.

Von Max Porges.

Die Untersuchungen wurden mit Wasser der Marienbader Heilquellen ausgeführt. Sie zeigten, daß die in dieser Form eingeführten Sulfate nur zum Teil resorbiert werden, also im Harne erscheinen, und daß der Grad dieser Resorption im antagonistischen Verhältnis zur Abführwirkung steht. Eine Veränderung des Gehaltes an Ätherschwefelsäuren im Harn nach dem Gebrauche des Wassers war nicht nachzuweisen. (D. med. Wochenschr. *1905*. **31**, 542.) *sp*

Experimentelle und klinische Untersuchungen über Eisentropon. Ein Beitrag zur Frage der Eisenresorption.

Von Erich Matzner.

Der Gang der Eisenresorption wurde histologisch nach Verfütterung von Eisentropon verfolgt. Als Hauptorgan der Resorption erwies sich das Duodenum. Aus diesem tritt das Eisen in die Lymphbahnen über, zunächst eingeschlossen in große mononukleäre Leukocyten, die in den Lymphbahnen des Mesenteriums zerfallen und so die Eisenpartikelchen frei geben. Sind die Eisenmengen nicht zu groß, so werden sie dann zunächst in der Leber und in der Milz abgelagert. In das Knochenmark gelangt das Eisen erst auf dem Wege der Blutbahn; dort üben die eisenbeladenen Transportzellen einen derartigen Reiz aus, daß das Mark zu lebhaftester Neubildung von Erythrocyten veranlaßt wird. Die Ausscheidung erfolgt langsam durch den Harn. Dabei ist bei anämischen Personen eine deutliche Retention festzustellen. — Klinisch hat Verf. das Eisentropon bei Anämie, Chlorose, marantischen Zuständen, Rekonvaleszenz nach akuten fieberhaften Krankheiten, wie zu erwarten war, mit gutem Erfolge erprobt. (Wiener med. Wochenschr. *1905*. **55**, 562, 616, 678.) *sp*

Nachweis freien Formaldehyds im Blute nach interner Anwendung.

Von Paul Rosenberg.

Die bei innerer Darreichung von Formaldehyd in Gestalt der Formaminttabletten beobachteten Erfolge hatte Verf. auf das Kreisen freien Formaldehyds im Blute zurückgeführt. Diese Auffassung ist bemängelt worden, da bisher noch niemals ein solches Vorkommen nachgewiesen werden konnte. Verf. stellte zunächst durch Beobachtung der Ausscheidungszeit fest, daß die Prüfung des Blutes innerhalb 24 Std. nach der letzten Einnahme erfolgen muß. Wenn so entzogenes Blut unter Zusatz von Natronlauge oder Schwefelsäure destilliert wurde, konnte im Destillat Formaldehyd nachgewiesen und auch quantitativ nach üblichen Methoden bestimmt werden. (Therapie d. Gegenw. *1905*. **7**, 160.) *sp*

Studien über die Bedingungen der Acetonbildung im Tierkörper. II. Mitteilung.

Von Giuseppe Satta.

IV. Über die Hemmungsstoffe und ihre Wirkung. Als Hemmungsstoffe werden solche Stoffe bezeichnet, deren Fehlen in der Nahrung Ausscheidung von Aceton hervorruft, die bei Wiederzuführung jener wieder verschwindet. Als solche waren bisher nur Kohlenhydrate angesprochen; von diesen zeigen auch die bisher nicht darauf untersuchten Galaktose und Lävulose die Hemmungswirkung, von anderen Stoffen Glycerin, Weinsäure, Milchsäure und Zitronensäure, nicht aber Malonsäure. Dies läßt an eine besondere Bedeutung alkoholischer Hydroxylgruppen denken. Doch ist eine hinreichende Erklärung der Wirkungsweise zur Zeit noch nicht möglich. — V. Der Entstehungsort der Acetonkörper. Es werden die zu Gunsten der Annahme, daß die Acetonkörper im Darmkanal gebildet werden, angeführten Gründe im einzelnen widerlegt und Gründe angeführt, welche gegen diese Annahme sprechen. Wo die Bildung vor sich geht, läßt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden. Es ist aber wahrscheinlich, daß sie in denjenigen Organen erfolgt, in denen viel Fett abgebaut wird. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905*. **6**, 376.) *sp*

Über das Lecithin und Bromlecithin.

Von Peter Bergell und A. Braunstein.

Lecithin aus Eidotter nimmt (in Chloroformlösung) 27—29 Proz. Brom auf. Das Bromlecithin wird durch Dünndarmsaft ebenso wie durch Pankreatin und Steapsin langsamer und unvollständiger als Lecithin gespalten. Die Resorption nach Einführung per os scheint durch die Bromierung nicht beeinträchtigt zu sein. Subkutane Anwendung lieferte bei verschiedenen sekundären Anämien dieselben guten Erfolge, wie sie Serono mit Lecithin erzielt hat. Ein besonders wirksames Brompräparat liegt im Bromlecithin nicht vor. (Therapie d. Gegenw. *1905*. **7**, 156.) *sp*

Die bei der Präzipitation beteiligten Substanzen in ihrem Verhalten gegenüber photodynamischen Stoffen.

Von Paul Fleischmann.

Die Versuche wurden meist mit Eosinlösung, zum Teil auch ergänzend mit Safraninkochsalzlösung und Methylenazur, angestellt. Es ergab sich zunächst, daß der Vorgang der Präzipitation selbst durch die Gegenwart solcher Substanzen auch im Sonnenlichte nicht beeinflußt wird. Wurde aber entweder das Präzipitin oder die präzipitable Substanz vor der Vermischung in Gegenwart von Eosin belichtet, so wird nach der Vermischung die Reaktion verzögert und in ihrem Gange verlangsamt, ja, sie bleibt sogar ganz aus, wenn die Belichtung genügend lange und intensiv stattgefunden hatte. Wenn noch ein Niederschlag entsteht, so ist er stets geringer als bei anders behandelten Proben. Die haptophore Gruppe der Präzipitine wird durch die Belichtung nicht verändert. Denn es entsteht in der Mischung unbelichteter präzipitabler Substanz mit genügenden Mengen belichteten Präzipitins auch auf nachträglichen Zusatz frischen Präzipitins kein Niederschlag. Das gleiche gilt für die präzipitable Substanz. Auch ein nicht mit Eosin versetztes Präzipitin kann durch intensive Belichtung allein so verändert werden, daß es spezifisch hemmenden Einfluß auf die Präzipitation ausübt, bei der präzipitablen Substanz ist dies anscheinend nicht der Fall. (Münchener medizin. Wochenschr. *1905*. **52**, 693.) *sp*

Experimentelle Untersuchungen über das Barutin, ein neues Diuretikum.

Von Eugen Bibergeil.

Barutin ist ein von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation hergestelltes Doppelsalz von Theobrominbaryum und Natriumsalicylat. Es wurden damit Versuche bei nach Richters Methode mit Hilfe von Urannitrat experimentell erzeugtem Hydrops angestellt. Bei Kaninchen ergab sich eine nachweisliche Erhöhung der Diurese nach

Dosen von 0,15—0,25 g; bei der Sektion fand sich dann keine Spur von Hydrops. Analoge Versuche mit entsprechenden Mengen Baryumchlorid und Theobromin für sich zeigten die schon bekannte diuretische Wirkung dieser Komponenten. Im Barutin scheint bei kleinen Mengen die Baryumkomponente, bei größeren die Theobrominkomponente wesentlich wirksam zu sein. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 584.) *sp*

Über Maretinanwendung bei Polyarthritis rheumatica.

Von Wilhelm Sobernheim.

Es fand sich im allgemeinen bei akutem Gelenkrheumatismus Heilung unter völligem Schwinden des Fiebers, bei gonorrhoischer Arthritis aber nur eine Milderung der Symptome. Das Maretin wurde ferner als Antineuralgikum bei Kopfschmerz mit gutem Erfolge verwendet. Im Harn finden sich nach seiner Anwendung reduzierende Substanzen, die aber keine Zucker sind. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 588.) *sp*

Pyrenol bei Herzneurosen. Von F. Burchard. (Therapie d. Gegenw. *1905.* **7**, 186.)

Über Vergiftung mit Schwefelalkalien. Von E. Stadelmann. (Berl. klin. Wochenschr. *1905.* **42**, 423.)

Die Kombination der Radiotherapie mit der Organotherapie. Von A. v. Poehl und Fürst J. v. Tarchanoff. (Berl. klin. Wochenschr. *1905.* **42**, 457.)

Bemerkungen über die Stickstoffverteilung im Harn. Von Giuseppe Satta. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1905.* **6**, 358.)

Zur Spezifizität der Antikörper. Von H. Lüdke. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 81, 209, 320, 451, 537.)

Über die bakterienfeindlichen Stoffe des Blutfibrins. Von N. Sieber. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 571.)

Über die aktive Immunisierung des Menschen gegen Cholera vermittels autolytischer Produkte des choleragenen Vibrio und über das Wesen dieser autolytischen Produkte. Von E. Bertarelli. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 584.)

Über die Löslichkeit des tierischen Cholesterins in einigen Gallenbestandteilen; ein Beitrag zum Studium der Bildung der Gallensteine. Von E. Gérard. (Journ. Pharm. Chim. *1905.* 6. Sér. **21**, 345.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Über die Filtrierdauer der Chamberlandfilter.

Von Edm. Guinochet.

Diese Chamberlandkerzen zeigen selbst nach langer Dauer, gebührend sterilisiert und geeignet zusammengesetzt, ihre ursprüngliche Filtrierfähigkeit und halten die in den Wässern befindlichen Mikroben fest. (Journ. Pharm. Chim. *1905.* 6. Sér. **21**, 351.) *r*

Über die Bedeutung des Bacillus coli im Trinkwasser.

Von H. Vincent.

Der Colibacillus existiert nicht in allen Wässern, in solchen aus gewisser Tiefe nur ausnahmsweise. In reines Wasser ohne Zugabe von Nährmaterial eingeführt, geht er innerhalb einiger Tage zu Grunde. Man kann daher keinesfalls das Wasser als natürlichen Aufenthaltsort des Bacillus betrachten. Durch zahlreiche Untersuchungen ist Verf., ähnlich wie Petruschky und Pusch, zu der Ansicht gelangt, daß die Zahl der in einem Wasser vorhandenen Colikeime zu der Art seiner Verunreinigung in Beziehung steht. Neben der Zählung der Colikeime, für welche das Verfahren der Züchtung in Phenolbouillon sich bewährt hat, ist Wert auf die Bestimmung der den Colibacillus gewöhnlich begleitenden Bakterien, der Fäulniserreger und der obligaten Anaeroben, zu legen. (Ann. de l'Institut Pasteur *1905.* **19**, 233.) *sp*

Uber den Ursprung der Fuselöle.

Von O. Emmerling.

Aus 16 kg Melasse mit 48 Proz. Zucker erhielt Verf. 687 g Alkohole bei Verdünnung auf 10 Proz. Zucker, weil bei stärkerer Konzentration die Gärung versagte. Die Ausbeute betrug 4,3 Proz. der Melasse, 8,9 Proz. des Zuckers. Bei 80° ergab die Fraktion Äthylalkohol, zwischen 96 und 100° wurde natürlicher Propylalkohol gewonnen. Bei 116° destillierte *n*-Butylalkohol, während Amylalkohol nicht bezw. nur in Spuren entstand. Die Gärungserreger waren rahmartige weiße Kolonien, die auch bei Luftzutritt gut wuchsen, besser allerdings unter Luftabschluß. Die Stäbchen sind durch starke Granulation ausgezeichnet, einzelne glänzende Partikeln können Sporen vortäuschen. Die eigentlichen Sporen lagern sich kettenförmig nebeneinauder. Es scheint Bacillus radiobacter zu sein. Auf den gebräuchlichen Nährböden wächst die Mikrobe gut, besonders in Gegenwart von Zucker. Gelatine wird langsam verflüssigt. In Glykosepeptonwasser entsteht starke Trübung und flockiger Bodensatz. In sterilen Rohrzuckerlösungen, die Pepton, Salze und Calciumcarbonat enthalten, tritt schon nach 6 Std. Gärung ein. Die Hauptmenge des Zuckers wird zu Fettsäuren vergoren (Buttersäure, Spuren von Essigsäure). Vergoren werden Rohrzucker, Maltose, Glykose, Glycerin; Lactose wird nicht angegriffen. Neben der beschriebenen Bakterienart isolierte Verf. noch 8 weitere, doch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 953.) *r*

Über ein leicht in aerober Weise ausführbares Kulturmittel von einigen bis jetzt für strenge Anaeroben gehaltenen Keimen.

Von Giulio Tarozzi.

Die Züchtung erfolgt in Gegenwart eines frischen aseptisch herausgeschnittenen tierischen Gewebstückes von völlig gesunden Tieren. Am besten eignen sich die parenchymatösen Organe, Leber, Milz und Niere, dann folgen Lymphknoten, zuletzt das Muskelgewebe; Bindegewebe ist ganz ungeeignet. Das Gewebstück ist einem schon vorbereiteten Nährboden (am besten Peptonbouillon oder gewöhnlichem Agar) zuzusetzen. Längeres Erwärmen des so hergerichteten Nährbodens auf Siedetemperatur zerstört die in Frage kommende Eigenschaft der Gewebstücke. Diese findet sich auch bei in üblicher Weise bereiteter Nährbouillon, wenn die Eiweißpräzipitate nicht entfernt werden, verliert sich hier aber nach einiger Zeit beim Stehen in nur mit Wattebausch verschlossenem Gefäß. Sie bleibt ferner der Bouillon, in der eines der vorerwähnten Gewebstücke einige Stunden gelegen hat, auch nach deren Entfernung erhalten. In defibriniertem Blut, Serum, Eiereiweiß, Eigelb oder Milch findet sie sich nicht. Die Methode wurde bisher mit Erfolg verwendet zur Züchtung von Saprophyten aus dem Hundedarm oder aus verwesenden menschlichen Leichen (Pseudotetanusgruppe), Tetanus, Rauschbrand, Vibrio septicus, Bac. enteridis sporogenes (Klein), Bac. putrificus (Bienstock), Bac. cadaveris sporogenes (Klein), Bac. carnis (Klein), Paraplectrum foetidum (Weigmann), Clostridium carnis foetidum, Bac. de Brassot (Jensen), Bac. carnis saprogenes, Bac. botulinus (van Ermengem). (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 619.) *sp*

Über den Gehalt an Bakterien in jungfräulichem und kultiviertem Hochmoorboden auf dem Versuchsfelde des Schwedischen Moorkulturvereins bei Flahult.

Von Otto Fabricius und Hjalmar von Feilitzen.

Der Bakteriengehalt, dem für das Pflanzenwachstum eine hohe Bedeutung zukommt, ist in Hochmoorboden im natürlichen Zustande ziemlich gering, was mit der sauren Reaktion dieses Bodens zusammenhängt. Entwässerung beeinflußt für sich allein den Bakteriengehalt sehr wenig. Durch Kalkung, Besandung, Bearbeitung und Düngung nimmt er aber außerordentlich zu, weil hierdurch sowohl die Lebensbedingungen für Bakterien gebessert, als auch neue Bakterien zugeführt werden. Ganz bedeutenden Einfluß hat namentlich Stallmistdüngung. Bei guter Düngung und Pflege kann die Bakterienzahl ebenso hoch steigen wie in Niederungsmoorkulturen unter gleichen Verhältnissen. Im übrigen steigt und fällt der Bakteriengehalt parallel der Bodentemperatur. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 162.) *sp*

Beitrag zur Identifizierung und Beschreibung von Clostridium Polymyxa Prazmowski.

Von Th. Gruber.

Bei Prüfung erhitzter Milch auf Haltbarkeit wurde einige Zeit hindurch regelmäßig das gleiche eigentümliche Zersetzungsbild beobachtet. Zuerst trat eine glatte gleichmäßige Gerinnung ein mit saurer Reaktion, das koagulierte Casein zog sich dann immer mehr und mehr zusammen, es entstand ein kompakter zäher Kuchen, in dem viele Gasblasen sich einstellten, und der bald auf dem wässerigen hellen Serum schwamm. Versuche, den Erreger dieser Gärung durch aerobe Plattenkultur zu isolieren, schlugen fehl. Dagegen gelang die Isolierung mit Hülfe anaerober Schüttelkulturen, und er erwies sich dann als das bisher nur rein botanisch beschriebene Clostridium Polymyxa. Nach eingehender Untersuchung charakterisiert Verf. dieses hauptsächlich durch die folgenden Eigenschaften: Agartupfkolonien und Gelatineplattenkolonien zeigen spezifischen Habitus mit wurmartig geringelten Fortsätzen und Schwärmern. Obwohl Säurebildner, peptonisiert das Clostridium die Gelatine. Nur ganz junge Individuen sind beweglich; sie zeigen Cilien in peritricher Anordnung. Das Wachstum erfolgt auch bei Luftzutritt, aber schwächer als bei Luftabschluß; die Sporulation geht umgekehrt nur bei Luftzutritt vor sich. In 14 Tage alten Bouillonkulturen treten keimschlauchartige Involutionsformen auf. Mannit, Milchzucker, Maltose, Galaktose, Xylose, Arabinose, Raffinose, α-Methylglykosid und Rohrzucker werden vergoren, nicht aber Lävulose. In den sporulierenden Bakterien findet Granulosebildung statt. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 353.) *sp*

Über die bakterizide Wirkung des Lichtes bei der Finsenbehandlung.

Von V. Klingmüller und L. Halberstädter.

Bekanntlich gelingt es durch die energische Belichtung mittels der Finsenschen Apparate Lupusfälle erfolgreich zu behandeln, nach einigen Angaben sogar völlig zum Verschwinden zu bringen. Die Frage, ob das Licht hierbei durch direkte Abtötung der Bakterien wirke, muß nach den eingehenden Versuchen der Verf. verneint werden. Denn es wurden selbst verhältnismäßig oberflächlich in tierischen Geweben gelegene Tuberkelbazillen durch die Finsenbestrahlung nicht getötet. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 539.) *sp*

Bakteriologische Untersuchungen des Blutes bei Flecktyphus. Von M. Kireeff. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 498.)

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