

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 31. März 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 26.)

No. 8. Jahrgang XXX.

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. Physik und physikalische Chemie.

### Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.

Von Franz Fischer und F. Braehmer.

Die neuen Untersuchungen der Verf. zeigen, daß sich bei hoher Temperatur aus Sauerstoff Ozon bildet; der Nachweis gelang bei plötzlicher Abkühlung durch verflüssigte Gase. Sie konnten die Bildung von Ozon bei sämtlichen Verbrennungsvorgängen, außerdem an glühendem Platin, an Nernststiften und am Lichtbogen feststellen. An den glühenden Drähten und Stiften fanden sie stets nur Ozon, dagegen am Lichtbogen und bei Verbrennungsvorgängen in flüssiger Luft auch Salpetrigsäureanhydrid. Dieses verschiedene Ergebnis beruht auf der Verschiedenheit der Temperatur und der Größe der Gasräume. Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen an ruhiger atmosphärischer Luft sind durch die kurze Erhitzungsdauer und die plötzliche Abkühlung zu erklären. Die Verbrennung des Wasserstoffs in flüssigem Sauerstoff lieferte nur Ozon, kein Wasserstoffsuperoxyd; die Verf. sehen den Grund dafür in der Massenwirkung des großen Sauerstoffüberschusses. Es zeigte sich, daß die Ozonbildung keineswegs an intermediäre Bildung höherer Stickoxyde gebunden ist, wofür der Versuch in reinem flüssigen Sauerstoff als Beweis dient. Zweifellos ist die Ozonbildung rein thermischer Natur an glühendem Platin, an Nernststiften und bei Verbrennungsvorgängen. Als möglich ergab sich die photochemische Mitwirkung beim Lichtbogen, als ganz sicher beim Funken. In flüssigem Sauerstoff stellten die Verf. eine nahezu einprozentige Ozonlösung dar, und zeigten, daß die Ausnützung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewirkung von annähernd der gleichen Größenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 940.)

### Über kristallinisch-flüssige Substanzen.

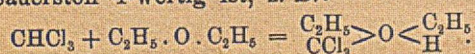
Von D. Vorländer.

Bei den Untersuchungen wurde von dem Gedanken ausgegangen, daß die Bildung des kristallinisch-flüssigen Zustandes durch die gleichen Atomgruppen hervorgerufen oder begünstigt werden könnte, die auch die anderen physikalischen Eigenschaften (Lichtbrechung, Farbe, Drehungsvermögen u. a. m.) beeinflussen. Hierbei kam in erster Linie der Äthylencarboxylat mit der Kohlenstoffdoppelbindung in Frage. Die Versuche hatten ein überraschend gutes Resultat. Verf. hat mit C. Siebert und P. Hansen unter den *p*-Azoxymethylsäureestern eine beträchtliche Anzahl kristallinisch-flüssiger Substanzen aufgefunden. Es zeigte sich, daß sämtliche aliphatische Ester der *p*-Azoxymethylsäure vom Methyl- bis Octylester die kristallinische flüssige Phase bilden, die durch große Zähigkeit, Lichtbrechung und durch das große Temperaturintervall (mehr als 110°) alle bisher bekannten Beispiele übertrifft. Beim Schmelzen im Röhrchen bildet die anisotrope flüssige Phase eine Gallerte, deren Teile kaum noch fließen; einzelne Tröpfchen haben jedoch die Neigung, sich zu einem Tropfen zu vereinigen. Über die genaueren mikroskopischen Untersuchungen ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet<sup>1)</sup> worden. (D. chem. Ges. Ber. 1905, 808.)

### Temperaturerhöhung beim Mischen von Chloroform und Äther.

Von L. Rosenthaler.

Verwendet wurden absolutes Chloroform (Mol.-Gew. 119,5) und absoluter Äther (Mol.-Gew. 58,1). 1. 59,5 g Chloroform und 37 g Äther, beide von +15,2°, wurden gemischt: die Temperatur stieg auf 30,2°. 2. 15 g Chloroform und 18,5 g Äther, beide von 15,1°, gaben eine Temperaturerhöhung auf 27,1°. Abgekühlt auf 15,1° und nochmals mit 15 g Chloroform derselben Temperatur gemischt, stieg das Thermometer auf 20,8°. Verf. nimmt an, daß die Temperaturerhöhung darin zu suchen ist, daß der Äther mit dem Chloroform zu Verbindungen zusammentritt, in denen der Sauerstoff 4-wertig ist, z. B.:



(Arch. Pharm. 1906, 244, 24.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 1.

### Über Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen.

Von O. Ohmann.

Unabhängig von L. Doermer<sup>2)</sup> und J. Goodwin<sup>3)</sup> hat Verf. gefunden, daß elektrolytisches Calcium am Stahl vereinzelte gelbrote Funken, beim Schlagen sogar kräftige Funken und Flammenbüschel gibt. Die Erscheinung wird mit anderen Funkenbildungen in Zusammenhang gebracht und auf eine Verdampfung des Metalles mit nachfolgender chemischer Aktion zurückgeführt. Verf. zeigt durch seine Untersuchungen dann noch, daß die beim Calcium auftretende Eigenschaft als eine allgemein verbreitete besonders der Leichtmetalle ist; er weist sie beim Natrium, Kalium, Lithium und Phosphor nach — für Magnesium und Aluminium wird sie wahrscheinlich gemacht. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 866.)

### Über Silberoxyd und Silbersuboxyd.

Von G. N. Lewis.

Die Gleichgewichtsdrucke im System Silberoxyd, Silber und Sauerstoff betragen bei den Temperaturen 302°, 325° und 445° 20,5 bzw. 32 oder 207 at. Es zeigte sich bei den Versuchen des Verf. die Nichtexistenz des Silbersuboxydes, wenigstens mit Sicherheit bei den erwähnten Temperaturen. Aus der Änderung des Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur wurde die Bildungswärme des Silberoxydes mit 64 Kal. (Ostwaldsche Kalorien) gefunden; der Zersetzungsdruck des Silberoxyds bei 25° wurde auf  $5 \times 10^{-4}$  at berechnet. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 139.)

### Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids.

Von J. Tafel und Br. Emmert.

Die elektrolytische Reduktion des Kaffeins hat ergeben, daß der direkte Einfluß des Kathodenmaterials zurücktritt gegenüber dem indirekten, dem der Wasserstoffentwicklung. Bei der Reduktion des Succinimids zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Succinimid läßt sich übrigens bis zum Pyrrolidon (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON) reduzieren. Pyrrolidin bildet sich nur in ganz kleiner Menge. Succinimid kann bekanntlich nur an Metallen mit höchster Überspannung (Hg, Pb, Cd) reduziert werden, wobei im allgemeinen mit der Erhöhung des Kathodenpotentials auch die reduzierende Kraft wächst. Die Stromausbeute wächst ferner mit der Stärke der angewandten Säure. Säure von mehr als 60 Proz. schwächt die Reduktion. Ferner ist von großem katalytischem Einfluß die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche. Günstig wirkt eine sog. präparierte Bleikathode, eine solche mit lockerem Bleischwamm bedeckt, reduziert am besten, doch bildet sich selbst an diesen Pyrrolidin nicht in nennenswertem Maße. Bei der Reduktion von Kaffein wirkt übrigens Bleischwamm schlechter. Das Kathodenpotential steigt bei Anwendung rauher Bleielektroden zuerst rasch, dann langsamer. Bei glatten Bleikathoden ist der Potentialverlauf einfacher als an rauhen und langsam steigend. Zusatz von Succinimid erhöht das Potential. Bei Schwammkathoden ist der Verlauf sehr verschieden. Zusatz von Succinimid erniedrigt zuerst das Potential, das darauf wieder steigt. Bleischwamm auf Zinnkathoden wirkt immerhin besser als eine raue Bleielektrode; doch schwächt die Zinnunterlage die reduzierende Kraft des Bleischwammes sehr. Ein Zusatz von Pyrrolidon bewirkt bei Kaffein- und Succinimidreduktion eine Potentialerhöhung, dagegen eine Nutzeffekt-erniedrigung. Bei der Kaffeinreduktion ist die reduzierende Kraft bei Anwendung einer Säure von 10–30 Proz. gleich und fällt, wenn die Säure mehr als 35 Proz. Gehalt hat, während bei Succinimid die Reduktionskraft gerade bei Anwendung einer 35-proz. Säure im lebhaften Steigen ist.

### Über die Bedeutung des Wassers für die Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Seifen.

Von E. Kraft.

Nachdem in den früheren Mitteilungen wesentlich das Verhalten der ursprünglich wasserfrei kristallisierten oder geschmolzenen Seifenteilen, deren Quellbarkeit oder Lösung betrachtet worden war, hat Verf. nunmehr auch die andere Hälfte solcher Phänomene, das Verhalten

<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1906, 866.

<sup>3)</sup> Amer. Philos. Soc. Philadelphia 43, 381.

des Wassers, näher untersucht. Nach den Beobachtungen von Chevreul und des Verf. traten kugel- oder zellenförmige Aggregate von mehr oder weniger fremdkörperfreiem Wasser stets bei Berührung von Seifen mit hinreichenden Wassermengen auf, das Innere des kolloidalen Hohlkörpers, ähnlich wie bei lebenden Organismen, erfüllend. Die Empfindlichkeit quellbarer Alkaliseifen und Heptylaminseifen gegen verunreinigtes Wasser ist eine überaus große, und dieser Umstand dürfte mit die Ursache sein, daß myelinartige Quellungen nicht noch viel öfter beobachtet wurden, als dies der Fall war. Ebenso wie ein besonderes hartes, kalkhaltiges Wasser zur Herstellung von Seifenlösungen ungeeignet ist, liefert es auch keine Quellungskörper mit den schwerlöslichen Heptylaminseifen. Es ist ungemein schwierig, wenn nicht geradezu unmöglich, stabile Myelinformen von der Schönheit und den Eigenschaften, wie sie öfter beschrieben worden sind, beim Zusammenbringen z. B. reiner ölsaurer Salze mit reinem Wasser zu beobachten. Reine Rubidium- oder Cäsiumseifen geben wie reine Kaliseifen mit destilliertem Wasser nur schwer Quellungskörper von großer Unbeständigkeit; die Bildung von Myelinformen ließ sich leicht realisieren, sobald man dem Wasser von vornherein einige Prozent Rubidium- oder Cäsiumcarbonat zugab. Die Wasserlöslichkeit dieser Seifen ist eine große, so daß man mit den Stearaten des Rubidiums und Cäsiums, wenn reines Wasser verwendet wird, bei 50—55° klare 30-proz. Lösungen herstellen kann. Diese hochkonzentrierten Lösungen sind auch hier kolloidale. Der Siedepunkt des zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers erhöhte sich nach dem Auflösen des Salzes, wie die genauere Messung zeigte, nur um wenige Tausendstel Grade. Verwendet man zur Darstellung der kolloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen ein vollkommen reines destilliertes Wasser und legt die Deckgläschen mit Hilfe kleiner Stützen so auf die Präparate, daß ein genügender Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckgläschen verbleibt, dann verharrt auch nach dem völligen Aufhören der Quellungserscheinungen keines der neugebildeten Hohlkörperchen in völliger Ruhe, so lange es nicht am Glase klebt. Werden die Körperchen in unbedecktem Wasser durch Umrühren vom Glase losgelöst, dann befinden sie sich sofort alle im Zustande einer von der Verdunstung usw. sichtlich unabhängigen, lebhaften und andauernden Bewegung. Es handelt sich hierbei um einen besonders interessanten Fall der Brownschen Molekularbewegung. Besonders hergestellte Präparate aus ölsauerm Heptylamin mit destilliertem Wasser, sowie mit Wasser, dem eine geringe Menge Heptylamin zugesetzt worden war, hatten noch nach 4 Monaten die rotierende Bewegung ganz unverändert beibehalten, aber die kleinen Gebilde selbst waren mehr oder weniger gealtert, indem sich durch Zusammenfließen, Teilung oder Abrundung derselben meist kleine Kugeln gebildet hatten. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906. 47, 5.)  $\omega$

Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Von F. Stähli. (*Apoth.-Ztg.* 1906. 21, 203.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Über das Verhalten des Selenen gegen Licht und Temperatur. II. Die allotropen Formen des Selenen.

In einer früheren Arbeit waren Studien an Selenzellen gemacht worden, deren allgemeines Ergebnis zu der Annahme führte, daß der Vorgang der Widerstandsverminderung bei Belichtung entgegen der Annahme von Bidwell nicht auf Verunreinigungen des Selenen (Selenide) zurückzuführen ist. Verf. hat damals behauptet, daß es sich bei dem Vorgang in den Zellen um ein Gleichgewicht zweier Selenformen verschiedener Leitfähigkeit handelt, welches durch Belichtung verschoben wird. Es schien in erster Linie wichtig, festzustellen, ob überhaupt zwei verschiedene Modifikationen beim Erhitzen des amorphen Selenen oder beim Erkalten des geschmolzenen Selenen entstehen können, und ob diese beiden Formen getrennte Existenzgebiete besitzen oder ob sie verschiebbare Gleichgewichte bilden. Es wurden deshalb Versuche über die Wärmetönungen beim Erhitzen und Abkühlen des Selenen gemacht und eine monotrope Umwandlung des zuerst kristallisierten Selenen in eine andere Form unter Wärmeabgabe beobachtet. Es wurde nachgewiesen, daß diese Umwandlung sich auch bei tieferen Temperaturen vollzieht und daß es sich hier um einen langsamen, lang andauernden Vorgang handelt. Weiter wurden Versuche über die Leitfähigkeit des Selenen in Zellen und in Form von Pastillen (gepreßten Pulvern) bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt angestellt. Hierbei wurde zum erstenmal mit Sicherheit die Existenz mehrerer kristallinischer leitender Selenformen nachgewiesen, die sich durch wesentlich andere Leitfähigkeit, anderen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, Beständigkeit, Aussehen, Härte usw. voneinander unterscheiden. Es wurde der Nachweis geführt, daß bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen zwei Selenformen existiert, welches mit der Temperatur verschiebbar ist, und die Wahrscheinlichkeit nahe gelegt, daß ein solches auch für tiefere Temperaturen besteht. Das Gleichgewicht wurde auf einem beschränkten Temperaturgebiet von beiden Seiten her erreicht. Es ist dies das erste Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht zwischen Formen desselben Grundstoffes in der festen Phase. (*Zeitschr. anorg. Chem.* 1906. 48, 393.)  $\beta$

### Über die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen.

Von O. Ruff und E. Geisel.

Es wird von den Verf. gezeigt, daß die sogen. „Metallammoniumverbindungen“ des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums keine chemischen Verbindungen sind, sondern aus Gemischen von Metall und anhaftender flüssiger, gesättigter Lösung bestehen. Es wurde die Löslichkeit von Li, Na und K innerhalb möglichst weiter Temperaturunterschiede ermittelt und dabei festgestellt, daß sich neben Metall und gesättigter Lösung niemals ein Auftreten einer anderen festen oder flüssigen Phase beobachten ließ. Die Veranlassung für die unter sehr geringer Wärmetönung vor sich gehende Auflösung der Alkalimetalle sind auf keinen Fall Umsetzungen ähnlicher Art, wie sie zwischen Schwefel und flüssigem Ammoniak stattfinden. Man muß daher die Alkalimetallösungen in flüssigem Ammoniak als wirkliche Lösungen ansehen, und demnach enthalten den Bestimmungen Joannis zufolge die Natrium- und Kaliumlösungen die Molekeln  $\text{Na}_2$  und  $\text{K}_2$  in nicht merklich dissoziiertem Betrage. Der Begriff „Alkalimetallammonium“ ist ebenso wie der Begriff „Sulfammonium“ somit aus der Literatur zu streichen. In wiefern die des „Calcium-, Strontium- und Baryumammonium“ berechtigt sind, darüber werden weitere Untersuchungen der Verf. Aufklärung geben. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, 828.)  $\rho$

### Über eine neue, mit Magnus' grünem Salze isomere, rote Verbindung.

Von S. M. Jörgensen und S. S. L. Sørensen.

Bei einer Darstellung von Kaliumplatochlorid nach Vözes Methode wollte N. Bjerrum sich vergewissern, ob das Salz frei von Chlorkalium war. Er fällte deshalb eine Probe der Lösung mit Platodiamminnitrat, um das Filtrat von Magnussalz mit Silbernitrat zu prüfen. Dabei bemerkte er, daß das gefällte Magnussalz nicht rein, sondern mit einem roten Salze gemengt war. Eine Untersuchung ergab das Resultat, daß es ein mit Magnussalz isomeres rotes Salz gibt, welches auch Platodiammin-Platochlorid darstellt. Daß beide Salze gleiche Zusammensetzung haben, lehren Versuche, welche zeigten, daß im roten Salz auch die Reste  $\text{Pt}''(\text{NH}_3)_4$  und  $\text{Pt}''\text{Cl}_4$  vertreten sind. Während das rote Salz leicht in grünes Salz verwandelt werden kann, ist den Verf. der umgekehrte Prozeß nicht gelungen. Gegen Reagentien, z. B. starkes Ammoniakwasser, Chlorwasser usw. verhalten sich beide Modifikationen völlig gleich. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1906. 48, 441.)  $\beta$

### Über Thalliumoxyde. I.

Von O. Rabe.

Durch Oxydation alkalischer Thalliosalzlösungen bei Zimmertemperatur mit Wasserstoffsperoxyd erhält man bequem und in fast quantitativer Ausbeute ein nahezu wasserfreies, reines braunes Thallioxyd in sehr feinkristallisierter, leicht auszuwaschender Form. Auf demselben Wege entsteht bei höherer Temperatur (andauerndes Erhitzen) ein schön schwarzes Thallioxyd in Gestalt eines schweren, sandigen Pulvers, das die gleiche chemische Zusammensetzung hat wie das braune Thallioxyd. Beide Formen des Thallioxyds sind nahezu wasserfrei. Das braune Oxyd löst sich leicht schon in verdünnten Säuren, das schwarze dagegen schwer. Beide Formen erleiden durch Einwirkung kochenden Wassers eine teilweise Reduktion. Die Dichte des schwarzen Oxyds ist um 5,6 Proz. größer als die des braunen. Es scheint hier ein Fall von Polymorphie oder chemischer Polymerie vorzuliegen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1906. 48, 427.)  $\beta$

### Quecksilberoxycyanid.

Von E. Rupp.

K. Holdermann hat vor kurzem unzweifelhaft festgestellt, daß dem Quecksilberoxycyanid die konstante Zusammensetzung  $\text{HgO} \cdot \text{HgCN}_2$  zukommt. Betrachtet man es als eine Doppelverbindung von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid, so bleiben seine Eigenschaften und Umsetzungsverhältnisse größtenteils unverständlich, anders aber, wenn man seine Bildung auffaßt nach der Gleichung:  $\text{HgCN}_2 + \text{HgO} = \text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{HgCN} \\ \text{HgCN} \end{array} \right.$ . Eine solche Verbindung kann keine Merkurifikationen in Lösung senden, wenigstens nicht primär. Es wird bei Umsetzungen des Oxycyanids mit anderen Körpern die zweiwertige Gruppe  $\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right.$  oder die einwertige  $\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{HgCN} \\ \text{Hg} \end{array} \right.$  eine Rolle spielen. Verf. wird versuchen, experimentelles Material nach dieser Richtung zu beschaffen. (*Arch. Pharm.* 1906. 244, 1.)  $\delta$

### Die Wiedergewinnung von Jod aus den Rückständen von der Jodzählbestimmung.

Von A. Olig und J. Tillmans.

Um das bei der Jodzählbestimmung verwendete Jod wiederzugewinnen, wird die vom Chloroform getrennte Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger Soda stark eingedampft und von den ausgeschiedenen Quecksilberverbindungen abfiltriert. Das Filtrat dampft man zur Trockne ein, glüht den Trockenrückstand und nimmt hierauf das Glühprodukt mit Wasser auf. Die filtrierte Lösung wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, alsdann erwärmt, abermals mit starker Salzsäure und zur Abscheidung des Jodes mit so viel konzentrierter Kaliumbichromatlösung

versetzt, bis die über dem ausgefallenen Jode stehende Flüssigkeit grünlich geworden ist. Das auf diese Weise gewonnene Jod wird nach dem Auswaschen mit Wasser durch Sublimation gereinigt. Zu diesem Zwecke bringt man das Jod in eine mit einer Vorlage verbundene Glasretorte und leitet unter gleichzeitigem Erwärmen der Retorte mittels eines Brenners einen Wasserdampfstrom durch die letzteren. Sobald die Sublimation des Jodes beginnt, wird die Flamme unter der Retorte entfernt. Die Kühlung der Vorlage erfolgt mittels einer mit der Wasserleitung in Verbindung stehenden Brause. Hat sich die Retorte zur Hälfte mit Wasser gefüllt, so unterbricht man die Sublimation und setzt dieselbe erst nach vorsichtiger Entfernung des Wassers wieder fort. Das Trocknen des sublimierten Jodes erfolgt entweder über Schwefelsäure oder an einem luftigen trockenen Orte. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1906. 11, 95.) *st*

Einige Bemerkungen über dreiwertiges Kobalt und Nickel. Von St. R. Benedict. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 171.)

Die Hydrate des Berylliumsulfates. Von M. Levi-Malvano. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 48, 446.)

### 3. Organische Chemie.

#### Über Alkyltheophylline.

Von W. Schwabe.

Verf. stellte eine Reihe von Alkylderivaten des Theophyllins dar, und zwar einige durch Einwirkung von Jodalkyl auf Theophyllinsilber, die anderen durch Alkylierung von Theophyllinkalium bei Gegenwart von Alkohol. Letztere Methode erwies sich als die ergiebiger. Von den Derivaten seien einige erwähnt: Äthyltheophyllin,  $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$ , bildet feine weiße, bei  $154^\circ$  schmelzende Nadeln. Das Hydrochlorid kristallisiert mit 2 Mol. Wasser. Das Hydrobromid und das Sulfat kristallisieren wasserfrei. Das Goldsalz,  $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 \cdot HCl + AuCl_3$ , bildet gelbe, bei  $224^\circ$  schmelzende Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser. Propyltheophyllin,  $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$ , kristallisiert in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp.  $99-101^\circ$ . Benzyltheophyllin,  $C_7H_7(C_6H_5)N_4O_2$ , bildet weiße, dem Coffein sehr ähnliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei  $158^\circ$  schmelzen. Das Platinsalz,  $[C_7H_7(C_6H_5)N_4O_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , bildet rotgelbe Nadeln, gegen  $250^\circ$  schmelzend. (Apoth.-Ztg. 1906. 21, 213.) *s*

#### Einwirkung von

xanthogensauren Salzen auf Derivate der Monochloressigsäure.

Von H. Frerichs und O. Rentschler.

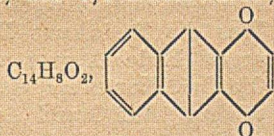
Die Verf. beschreiben eine große Zahl von Verbindungen, die sie erhielten durch Einwirkung von methyl-, äthyl-, propyl- usw. -xanthogensaurem Kalium auf Chloracetylharstoffe und Chloracetylarylamine. Es sei nur allgemein bemerkt, daß die so erhaltenen Verbindungen gut kristallisierten und sich beständig erwiesen, auch gegen konzentrierte Säuren; so lösen sie sich z. B. glatt in Schwefelsäure und scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ab. Dagegen werden sie durch Alkalien zersetzt, jedoch haben die Verf. die Zersetzungsprodukte noch nicht festlegen können. (Arch. Pharm. 1906. 244, 77.) *s*

#### Über das dritte (1,4)-Chinon des Anthracens.

Von H. Dienel.

Verf. hat das fehlende dritte Anthrachinon, das 1,4-Anthrachinon, durch Nitrosierung usw. des  $\alpha$ -Anthrols neben 1,2-Anthrachinon, von dem es leicht trennbar ist, erhalten. Das 1,4-Anthrachinon:  $C_{14}H_8O_2$ , ist gelb, mit Wasserdämpfen flüchtig, und sublimierbar, während das 1,2-Anthrachinon rot, nicht flüchtig, nicht sublimierbar ist und niedriger schmilzt als die 1,4-Verbindung.

Zersetzung bei Kristallisiert mit Wasserdampf Sublimiert Konz.  $H_2SO_4$  färbt  
1,2-Anthrachinon  $185-190^\circ$  rote Nadeln nicht flüchtig nicht (sehr beständig indigblau  
Schmelzpunkt  
1,4-Anthrachinon  $206^\circ$  gelbe „ flüchtig gut granviolett  
Verf. beweist dann eingehend die Konstitution der Verbindung und beschreibt eine Anzahl von Zwischenprodukten und neuen Anthracen- $\alpha$ -derivaten. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 926.) *s*



#### Über die Einwirkung

von Diazhydraten auf Oximinverbindungen.

Von H. W. Bresler, W. H. Friedemann und J. Mai.

Die Untersuchungen ergaben, daß die Einführung positiver Gruppen in die Oxime einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt; negative Radikale dagegen schwächten die Reaktionsfähigkeit der Oxime und können dieselbe sogar ganz aufheben. Es gelang den Verf. nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihe beständige Verbindungen zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 876.) *s*

#### Beiträge zur Kenntnis der Chinasäure.

Von P. Echtermeier.

Aus der ausführlichen Arbeit des Verf. sei nachstehendes wiedergegeben. Chinidinsalz der Chinasäure  $C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Die Komponenten wurden in mol. Menge in heißem Wasser gelöst, filtriert

und mit Alkohol versetzt. Im Exsikkator scheidet sich das Salz in warzenförmigen, bei  $178-179^\circ$  schmelzenden Kristallen aus. — Das Chininsalz  $C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot C_7H_{12}O_6 + 3H_2O$ , aus wässriger, warmer Lösung der Komponenten beim Erkalten, bildet weiße sternförmige Kristalle. — Das Cinchonidinsalz  $C_{19}H_{20}N_2O \cdot C_7H_{12}O_6 + 4H_2O$  bildet perlmuttartig glänzende Nadeln. — Strychninsalz  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_7H_{12}O_6 + H_2O$ , aus den Komponenten in wässriger Lösung, erstarrte im Exsikkator nach längerer Zeit zu einer weißen, steinharten Kristallmasse. — Chinasäures Silber  $C_6H_7(OH)_4 \cdot COOAg$ , schon früher dargestellt, weiße warzenförmige Gebilde. — Chinasäuremethylester  $C_6H_7(OH)_4 \cdot COOCH_3$ , durch Umsetzung von in Methylalkohol suspendiertem chinasäurem Silber mit Jodmethyl, bildet kleine weiße, gegen  $126^\circ$  schmelzende Nadeln. (Arch. Pharm. 1906. 244, 37.) *s*

#### Alkaloide von Anagryis foetida.

Von G. Goßmann.

In Übereinstimmung mit früheren Angaben von Partheil und Spalki wurde aus den Anagryisamen ein Rohalkaloid erhalten, daß sich in Cytisin  $C_{11}H_{14}N_2O$  und Anagryin  $C_{15}H_{22}N_2O$  trennen ließ. Letzteres konnte nicht kristallisiert erhalten werden; es bildete eine spröde, honiggelbe kolophonartige Masse, die sich leicht zu einem gelblichen Pulver zerreiben ließ, aber sehr schnell feucht und zäh wurde. Es geht bei  $245^\circ$  über. (Arch. Pharm. 1906, 244, 20.) *s*

Zu den Synthesen der Acetessigesterderivate. Von M. Z. Jowitschitsch. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 784.)

Stereochemische Studien in der Zimtsäurereihe. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 788.)

Über isomere Phenylserine. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 791.)

Über die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Aminosäureester. Von C. Paal und E. Weidenkaff. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 810.)

Zur Kenntnis des Cystisins. Von M. Freund und P. Horkheimer. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 814.)

Zur Kondensation von Aldehyden mit *s*-Dihydrötetrazinen. Von R. Stollé. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 826.)

Untersuchungen über das Thebain. Von M. Freund. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 844.)

Synthese des Nencki-Sieberschen Gallaceteins,  $C_{16}H_{12}O_6$ . Von C. Bülow und C. Schmid. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 850.)

Über die Glycincarbonsäure. Von H. Leuchs. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 857.)

Notiz über Doppelsalze des Palladichlorids mit zyklischen Nitrilen. Von R. Möhlau. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 861.)

Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte der Thioharnstoffe und einiger ihnen isomerer Körper. Von K. Dost. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 863.)

Über Cumarine aus *m*-Kresol. Von K. Fries und W. Klostermann. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 871.)

Zur Kenntnis des Cholesterins. III. Von O. Diels und E. Abderhalden. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 884.)

Über ein Verfahren zur Darstellung von Dialdehyden der Fettreihe. Von A. Wohl und H. Schweitzer. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 890.)

Über einige Alkylmekonine. Von E. Memrod und H. Simonis. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 897.)

Über Nitrostilbene. Von F. Sachs und S. Hilpert. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 899.)

Über die Darstellung des reinen Nerols. Von H. v. Soden und W. Treff. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 906.)

Konstitution der Thionin- und Azoxinfarbstoffe. Von F. Kehrman. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 914.)

Über Ketene. II. Dimethylketen. Von H. Staudinger und H. W. Klever. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 968.)

Über den Methylester der Amino-*p*-dimethylaminobenzoensäure. Von F. Reverdin und E. Delétra. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 971.)

Über 5-Amino-4-ketodihydrochinazolin und 5-Amino-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin. Von M. T. Bogert und V. J. Chambers. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 207.)

Synthese des 3-Methylhypoxanthins. Von W. Traube und F. Winter. (Arch. Pharm. 1906. 244, 11.)

Über Xanthinbasen. Von E. Schmidt. (Apoth.-Ztg. 1906. 21, 213.)

### 4. Analytische Chemie.

#### Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers.

Von P. Gerlinger.

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers gründet sich bekanntlich auf die Reaktion:  $CuX_2 + 2KJ = 2KX + CuJ + J$ , indem das bei der Umsetzung frei werdende, durch Thiosulfat gemessene Jod eine äquivalente Kupfermenge anzeigt. Dieser sonst recht bequemen Methode haftet der Übelstand an, daß das Ende der Titration nicht scharf genug hervortritt. Diesem Mangel läßt sich in einfacher Weise dadurch abhelfen, daß man die zu titrierende Kupferlösung mit so viel festem Jodkalium versetzt, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder klar auflöst. Ein Zurückhalten von Jod durch Cuprojodid ist hier

ausgeschlossen, und wenn auch unter diesen Umständen die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium eigentlich als reversibel zu betrachten ist, so sorgt doch schon die hohe Konzentration des Jodkaliums dafür, daß der Prozeß quantitativ im gewünschten Sinne verläuft. Infolgedessen erhält man nicht allein einen vollkommen scharfen, unverkennbaren Farbenumschlag als Endpunkt der Titration, sondern auch, wie die Versuche zeigen, mit den theoretischen Werten recht gut übereinstimmende Resultate. (*Ztschr. angew. Chem.* 1906, 520.)  $\beta$

### Beiträge zur Untersuchung von Harzöl.

Von Utz.

Verf. hat verschiedene Methoden, die den Zusatz von Mineralölen zum Harzöl erkennen lassen sollen, nachgeprüft und ist zu folgenden Resultaten gekommen: Mit dem Acetonverfahren lassen sich geringe Zusätze von Mineralöl zum Harzöl (5–10 Proz.) nicht nachweisen. Bessere Resultate ergab die von Finkener<sup>4)</sup> angegebene Methode mittels eines Gemisches von 10 Vol. Alkohol (0,8182 spez. Gew. bei 15,5° C) und 1 Vol. Chloroform. 1 Vol. Harzöl ist in 10 Vol. dieses Gemisches klar löslich, während Mineralöl selbst in 100 Vol. ungelöst bleibt. Verf. hat einige Harzöle untersucht, die teils unter 16, teils bis zu 17 ccm Chloroform-Alkoholmischung zur vollständigen Lösung gebraucht. In allen Fällen bleibt jedoch etwa zugesetztes Mineralöl ungelöst zurück. Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff ergaben keine Resultate, da beide Öle, und zwar in jedem Volumen, sich vollständig klar auflösten. Die Differenzen, die bei dem Verfahren von Holde, das sich auf die Löslichkeit der Harzöle in 96-proz. Alkohol gründet, entstehen, glaubt Verf. hauptsächlich der verschiedenen Löslichkeit der Harzöle in 96-proz. Alkohol zuschreiben zu müssen. Die zuerst von Holde<sup>5)</sup> angewandte Bestimmung des Brechungsindex für die Untersuchung der Harzöle wurde vom Verf. bei Harzölen, Mineralölen und Mischungen der beiden Öle angewandt, und es ist aus der aufgestellten Tabelle ersichtlich, daß ein Zusatz von Mineralöl die Refraktion des letzteren erniedrigt. Nach der Methode von Holde, die einen Zusatz von Mineralöl — mit Ausnahme von Petroleum — bis zu 1 Proz. erkennen läßt, wird das zu untersuchende Öl mit 96-proz. Alkohol im Schüttelzylinder bei Zimmerwärme behandelt. Bleibt ein beträchtlicher Teil ungelöst, so wird dieser in geeigneter Weise abgetrennt, gereinigt und dessen Brechungsindex bestimmt. Ist in dem Falle, wo nur geringe Mengen Mineralöl vorhanden sind, dieses in Lösung gegangen, so wird dasselbe unter Zusatz kleiner Mengen Wasser als Öltropfen wieder ausgeschieden, diese in geeigneter Weise gereinigt und deren Brechungsindex bestimmt. Die allseitige Beobachtung, daß Salpetersäure beim Erwärmen plötzlich und heftig auf Harzöl unter Bildung eines rötlichen Harzes einwirkt, hat Verf. Veranlassung gegeben, auf Gemische von Harzöl und Mineralöl konzentrierte und ferner rauchende Schwefelsäure einwirken zu lassen, und dann hat Verf. die Menge des nicht von der Schwefelsäure angegriffenen Öles mittels Refraktometers geprüft. Es geht aus den Versuchen ebenfalls hervor, daß ein Zusatz von Mineralöl zu Harzöl die Refraktion des letzteren erniedrigt. Verf. glaubt bestimmt, daß dieses Verfahren für die Untersuchung von Harzöl auf einen Gehalt an Mineralöl ganz brauchbare Resultate liefern wird, wenn auch heute noch nicht allgemein gültige Grenzzahlen für die Menge der Abscheidung und deren Refraktion aufgestellt werden können. (*Chem. Rev.* 1906, 13, 48.)  $\rho$

Bestimmung äußerst kleiner Mengen von Arsen. Von H. B. Bishop. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1906, 178).

Gemeinsame Analyse eines tonhaltigen Kalksteines. Bericht des Komitees zur Vereinheitlichung technischer Analysen. II. W. F. Hillebrand, Ch. B. Dudley, C. Richardson, H. N. Stokes. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1906, 228.)

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Vogelharn. Von J. Kossa. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, 47, 2.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Beiträge zum Borsäurenachweis.

Von G. Fendler.

Taucht man Kurkumapapierstreifen in Borsäurelösungen von verschiedener Konzentration und legt sie nebeneinander auf eine mit weißer Unterlage versehene Glasplatte, so beobachtet man, daß die für Borsäure charakteristische Reaktion um so rascher und stärker eintritt, je konzentrierter die zum Aufsaugen dienende Lösung ist. Nach etwa 25 Min. zeigen die in 0,005–0,2-proz. Borsäurelösungen getauchten Papierstreifen eine hübsche Farbenskala. Hiernach gelingt es, unter Verwendung von Vergleichslösungen verschiedener Konzentration den Borsäuregehalt eines Aschenauszuges in einfacher Weise zu schätzen. Mittels des von A. Goske zum Nachweise von geringen Mengen Borsäure empfohlenen kapillaranalytischen Verfahrens konnte Verf. sowohl in Salzsäure als auch in Schwefelsäure Borsäure nachweisen. Da nicht einmal eine aus Chlorammonium und Schwefelsäure dargestellte Säure

borsäurefrei erhalten werden konnte, so mußten die Versuche, Nahrungsmittel kapillaranalytisch auf einen natürlichen Borsäuregehalt zu prüfen, aufgegeben werden. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1906, 11, 137.) *st*

### Der Einfluß des Kochens auf den Nährwert des Fleisches.

Von H. S. Grindley und A. Ennett.

Aus der umfangreichen Arbeit der Verf. ist folgendes hervorzuheben. Fleisch soll in frischem Zustande zur Analyse verwendet und vor allem mit kaltem Wasser extrahiert werden, da die Zusammensetzung des wässrigen Auszuges wichtige Aufschlüsse über den Wert der Fleischnahrung gibt. Von den im rohen Fleische vorhandenen Nährstoffen nimmt kaltes Wasser 2,3 Proz. Eiweißstoffe, 1 Proz. stickstoffhaltige und 1,6 Proz. stickstofffreie Extraktivstoffe, 0,7 Proz. Stickstoff und 0,8 Proz. Asche auf. Fett ist dagegen nicht in der wässrigen Lösung enthalten. Durch Erhitzen im Wasser zubereitetes Fleisches gibt dieses an kaltes Wasser weniger lösliche Bestandteile ab; denn der wässrige Auszug enthält nur 0,4 Proz. Eiweißstoffe, 0,6 Proz. stickstoffhaltige und 0,8 Proz. stickstofffreie Extraktivstoffe, 0,3 Proz. Stickstoff und 0,4 Proz. Asche. Auch in diesem Falle enthielt der wässrige Auszug kein Fett. Aus Fleisch, das durch Erhitzen auf trockenem Wege wie Braten, Schmoren, zubereitet ist, nimmt kaltes Wasser 2,4 mal so viel Stoffe als aus gesottenem Fleische auf: so enthielt der wässrige Auszug von gebratenem Fleisch 0,7 Proz. Eiweißstoffe, 1,3 stickstoffhaltige und 1,6 Proz. stickstofffreie Extraktivstoffe, 0,5 Proz. Stickstoff und 1 Proz. Asche. Der charakteristische Geschmack des gebratenen Fleisches im Vergleich zum gesottenen ist zweifelsohne auf die größere Menge löslicher Bestandteile, welche das erstere enthält, zurückzuführen. Erhitzt man rohes Fleisch im Wasser, so beträgt der gesamte Gewichtsverlust des Fleisches im Mittel 34 Proz., der Verlust an Eiweiß, welches in die Fleischbrühe übergeht, beläuft sich auf durchschnittlich 7 Proz.; Fett nimmt die Fleischbrühe 0,6 bis 37 Proz. aus dem Fleische auf, während die dem Fleische entzogenen Mineralbestandteile zwischen 20–67 Proz. schwanken. Die Menge der in die Fleischbrühe übergehenden Nährstoffe ist proportional der Zeitdauer und der Temperatur beim Kochen. Rindfleisch verliert bei der Bereitung von Fleischbrühe verhältnismäßig wenig von den Gesamtnährstoffen, dagegen den größten Teil der für den Geschmack in Betracht kommenden Bestandteile. Beim Braten, Schmoren tritt ein Verlust von 9 Proz. stickstoffhaltigen und 17 Proz. stickstofffreien Extraktivstoffen, von 7. Proz. Fett und von 12 Proz. Mineralbestandteilen ein. Fleischbrühe zeigt bezüglich ihrer Zusammensetzung große Schwankungen, denn die Gesamtmenge der festen Bestandteile kann 1–10 Proz. von denen des Fleisches betragen. (Nach eingesandter Originalarbeit.) *st*

### Beiträge zur Kenntnis holländischer Butter.

Von A. Olig und J. Tillmans.

Die Verf. haben 58 Proben holländischer Butter, welche sie aus der in verschiedenen Monaten der Jahre 1904 und 1905 eingeführten Milch selbst bereiteten, untersucht und hierbei folgendes beobachtet: Die Refraktometerzahlen der Butter schwanken so beträchtlich, daß denselben für die Vorprüfung von Butter nur wenig Wert zugesprochen werden kann. Die gefundenen Jodzahlen übersteigen die für reine Butter als normal geltenden Werte ganz bedeutend. Im allgemeinen entspricht einer niedrigen Refraktion und einer niedrigen Jodzahl ein niedriges Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren und umgekehrt. Was die Reichert-Meißelschen Zahlen anbelangt, so werden diese gegen Ende August niedriger, bleiben in den Monaten September, Oktober, November niedrig und steigen von Dezember an allmählich wieder. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen ist bei der Beurteilung einer Butter bezüglich der Verfälschung mit tierischen Fetten große Vorsicht am Platze. Die Reichert-Meißelsche Zahl sowie die Verseifungszahl geben hierbei in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop noch die beste Aufklärung, zumal wenn gleichzeitig Vergleichsproben von zweifellos reiner Butter derselben Zeit und Gegend zur Verfügung stehen. Bei holländischer Butter dürfte das letztere um so leichter sein, als die holländische Generaldirektion für Landwirtschaft die von sämtlichen Butterkontrollstationen ausgeführten Analysen der untersuchten Butter in übersichtlicher Weise zusammenstellen und auch in deutscher Sprache erscheinen läßt. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1906, 11, 81.) *st*

### Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers in entfärbten und nicht entfärbten Lösungen und Nachprüfung der Formeln zur Berechnung von Fructose und Glykose.

Von A. Kickton.

Nach den Versuchen des Verf., welcher in einem süßen Ungarwein, in weißem und braunem Malaga, sowie in einem Sherry den Zuckergehalt ohne vorhergehende Entfärbung und nach Entfärbung der Weine mit Bleiessig sowie mit Tierkohle ermittelte, ergibt sich, daß die erhaltenen Zahlen bei den nicht entfärbten und den mit Tierkohle entfärbten Weinen, den braunen Malaga ausgenommen, nur wenig, d. h. höchstens um 0,16 g auf 100 ccm bei einem Zuckergehalt von rund 30 g auf 100 ccm, von den nach Entfärbung mit Bleiessig erhaltenen

<sup>4)</sup> *Ztschr. anal. Chem.* 1887, 652.

<sup>5)</sup> *Ztschr. angew. Chem.* 1891, 588.

Resultaten abweichen. Allgemein erhielt man ohne vorhergehende Entfärbung etwas höhere, nach Entfärbung mit Tierkohle etwas niedrigere Werte als nach dem Entfärben mit Bleiessig. Eine verhältnismäßig große Differenz von 0,51 bzw. 0,65 g auf 100 ccm im Zuckergehalt wurde dagegen bei dem braunen Malaga beobachtet; denn dieser ergab bei der Zuckerbestimmung nach vorhergehender Entfärbung mit Tierkohle wesentlich niedrigere Resultate als nach der Entfärbung mit Bleiessig und bei der Zuckerbestimmung in dem nicht entfärbten Weine. Da das Filtrat, welches man bei weiterem Auswaschen der auf dem Filter gebliebenen Tierkohle mit heißem Wasser erhielt, nur minimale Spuren reduzierender Stoffe enthielt, so ist Verf. der Ansicht, daß Bleiessig nicht in demselben Maße wie Tierkohle imstande ist, dem Malaga reduzierende Nichtzuckerstoffe zu entziehen. Zur Entfärbung des Weines werden auf 100 ccm der nicht mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthaltenden Lösung 1—2 g Tierkohle zugesetzt und das Filtrat durch Auswaschen mit heißem Wasser auf 100 ccm gebracht. Aus den Versuchen, welche mit Weinen ausgeführt wurden, denen man bekannte Mengen Invertzucker und Glykose zugesetzt hatte, ergibt sich, daß man durch Polarisation bei 20° und durch eine Zuckerbestimmung bei annähernd gleichem Gehalt an Fructose und Glykose sowohl den Gesamtzuckergehalt als auch die beiden Zuckerarten richtig wiederfindet. Überwiegt jedoch die Glykose gegenüber der Fructose, so wird unter Verwendung der amtlichen Tabelle der Gesamtzuckergehalt etwas zu hoch gefunden. Die von Fresenius für die Polarisation von 20° C. abgeänderten Formeln zur Berechnung der Glykose und Fructose geben somit bei annähernd gleichem Gehalt an Glykose und Fructose befriedigende Resultate und dürften auch bei Lösungen mit wesentlich voneinander verschiedenen Mengen der beiden Zuckerarten ein hinreichend klares Bild über das Verhältnis von Glykose und Fructose liefern. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1906. 11, 65.) st

#### Der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Stärkesirup unter besonderer Berücksichtigung der steueramtlichen Methode.

Von H. Matthes und F. Müller.

Die bis jetzt angewendete steueramtliche Methode zum Nachweis von Stärkesirup ist unhaltbar, da dieselbe bei säurehaltigen Produkten wie z. B. Fruchtsäften, versagen kann. Sicher und rasch zum Ziele führt dagegen das von Juckenack und Pasternack mitgeteilte Verfahren, nach welchem man nur das spezifische Gewicht des alkoholfreien Saftes und die Polarisation nach der Inversion bestimmen muß, und nur in Ausnahmefällen eine quantitative Zuckerbestimmung vorzunehmen hat. Die Polarisationsergebnisse werden in Kreisgraden im 100 mm-Rohr, bezogen auf 100 g Extrakt, in 100 ccm ausgedrückt. Die quantitative Bestimmung des Stärkesirups kann mittels der Formel  $y = \frac{100(M+J)}{J+St}$  erfolgen, wobei M = dem Polarisationsergebnisse, J = dem spez. Drehungsvermögen der invertierten Saccharose, welches im Mittel — 20 beträgt, und St = dem spez. Drehungsvermögen des Stärkesirups, d. h. = + 126 ist. Die Verf. haben eine Tabelle aufgestellt, aus welcher der Stärkesirupgehalt direkt abgelesen werden kann. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1906. 11, 73.) st

#### Nachweis von Zitronensäure im Wein.

Von O. Krug.

Da man bei der Prüfung von Wein auf Zitronensäure nach Möslinger in den Fällen, in welchen der Wein viel Äpfelsäure enthält, eine auf Zitronensäure deutende Reaktion erhalten kann, ohne daß eine Spur der genannten Säure vorliegt, so empfiehlt Verf. zur Vermeidung von Täuschungen nachstehende Arbeitsweise. 50 ccm Wein werden genau nach Möslinger verarbeitet. Hatte man nun bei dem fraglichen Weine einen Säurerest von z. B. 0,56 gefunden, so verdünnt man den nach Möslingers Vorschrift zuletzt erhaltenen wässrigen Säureauszug auf 20 ccm, d. h. in der Weise, daß die Volumina der Säurelösungen in demselben Verhältnisse zueinander stehen wie der Säurerest von 0,28 zu dem gefundenen Säurerest. Gibt jetzt auch die verdünnte Säurelösung nach der bekantenn Arbeitsweise eine Fällung, so muß zur sicheren Entscheidung, ob Zitronensäure vorliegt, das Verfahren von Denigès herangezogen werden. Das letztere beruht darauf, daß die Zitronensäure in Acetondicarbonsäure übergeführt und diese als Quecksilberdoppelsalz abgeschieden wird. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1906. 11, 155.) st

#### Zusammensetzung von Lecithinen.

Von M. Wintgen und O. Keller.

Das aus schwarzen bzw. braunen Sojabohnen dargestellte Lecithin enthielt 2,51 Proz. Phosphor und 1,84 Proz. Stickstoff, bzw. 2,96 und 1,90 Proz. Gereinigtes Handelslecithin aus Eigelb enthielt 3,79 Proz. Phosphor und 2,37 Proz. Stickstoff. Selbst aus Eigelb dargestelltes Lecithin gab 3,69 Proz. Phosphor und 2,50 Proz. Stickstoff. (Arch. Pharm. 1906. 244, 3.) s

Zur Untersuchung von gelbem Wachs. Von P. Bohrisch und R. Richter. (Pharm. Zentralb. 1906. 47, 201.)

Zur Milchfrage. Von O. Mayer. (Apoth.-Ztg. 1906. 21, 162.)

## 6. Agrikulturchemie.

### Einige neue Eigenschaften des Ackerbodens.

Von J. König.

In dem Bestreben, ein Verfahren zur Bestimmung der für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens ausfindig zu machen, versuchte Verf. den kolloidalen Zustand des Bodens durch Dämpfen aufzuheben, um so einen Ausdruck für die vorhandenen adsorptiv gebundenen Bodennährstoffe zu gewinnen. Der Versuch war von günstigem Erfolg begleitet. 250 g Boden, die in einem kupfernen Kessel mittels eines leinenen Beutelhens in 3—4 l Wasser eingehängt waren, wurden 3 Std. bei 4 at im Autoklaven gedämpft, die erhaltene Flüssigkeit in gut glasierten Porzellanschalen eingeeengt, filtriert und zuletzt in Platinschalen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann mehrere Stunden bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, gegläht und wieder gewogen. Aus der Menge, besonders an Phosphorsäure und Kalium in der durch Dämpfen erhaltenen wässrigen Lösung des Bodens, muß geschlossen werden, daß wir es in der Tat mit adsorptiv gebundenen Nährstoffen zu tun haben. Weitere Untersuchungen sollen ergeben, welcher Dampfdruck notwendig ist, um die größte Menge an löslichen Mineralstoffen zu erhalten, und in welchem Verhältnis dieselben zu den durch die Pflanzen aufgenommenen Bodennährstoffen stehen. Bekanntlich haben die Enzyme, vorwiegend die Katalase, ferner kolloidale Metallösungen usw. ähnlich wie Superoxyde die Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Dieselbe Eigenschaft hat auch der Ackerboden; Verf. führt aus, daß die Entbindung von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Ackerboden auf einer katalytischen Wirkung beruht, die vorwiegend durch Katalasen, zum geringeren Teil aber auch durch anorganische Kolloide verursacht wird. Weitere Untersuchungen sollen diese Verhältnisse und sonstige Beziehungen in den verschiedenen Böden noch klarlegen; die katalytische Wirkung der einzelnen Bodenarten ist sehr unterschiedlich. Ferner hat Verf. Versuche angestellt, um den osmotischen Druck des Bodens zu ermitteln und zu seiner Beurteilung zu verwenden; er hofft die sich hierbei ergebenden Schwierigkeiten überwinden und das osmotische Untersuchungsverfahren so einrichten zu können, daß es für praktische Laboratoriumszwecke anwendbar wird. Für die Bodenuntersuchung liegt sein Wert hauptsächlich darin, mit Hilfe desselben die Umsetzungen verfolgen zu können, welche die dem Boden zugeführten Salze in ihm erleiden. (Landw. Versuchsstat. 1906. 63, 471.) w

### Rauhschaligkeit und Stärkegehalt der Kartoffeln.

Von R. Krzymowski.

Eine interessante Korrelation besteht bei der Kartoffel zwischen dem Stärkegehalt und der Rauhschaligkeit; die rauhschaligen Knollen einer und derselben Kartoffelsorte enthalten im allgemeinen mehr Stärke als die glattschaligen. Verf. konstatierte dies 1904 an einer polnischen Kartoffelsorte Zniec, was ihn veranlaßte, bei einer Anzahl verschiedener Kartoffelsorten des Göttinger Versuchsfeldes die rauhschaligen und die glattschaligen Knollen mit einander zu vergleichen. Er wählte zu diesem Zwecke in jeder Sorte einige ausgesprochene glattschalige und einige ausgesprochene rauhschalige Knollen aus und stellte das spezifische Gewicht dieser Knollen fest. Unter 15 untersuchten Proben zeigten 14 Proben bei den rauhschaligen Knollen ein größeres spezifisches Gewicht und demnach, berechnet, einen größeren Stärkegehalt als die glattschaligen Knollen derselben Sorte, und nur bei einer Probe verhielt sich die Sache umgekehrt. Die rauhschaligen Sorten enthielten im Durchschnitt 2,24 Proz. Stärke mehr als die glattschaligen. Verf. erklärt diese Erscheinung so, daß wir die Rauhschaligkeit als ein Zeichen der Reife, als ein Zeichen der weiter fortgeschrittenen Stärkeeinwanderung, die Glattschaligkeit dagegen als ein Zeichen der Unreife der Kartoffeln aufzufassen haben. Es ist bekannt, daß die Kartoffeln im jungen Zustande noch glattschalig sind und erst später gegen die Reifezeit zu mehr rauhschalig werden. Verf. sagt daher, die glattschaligen Kartoffeln sind die weniger reifen, die rauhschaligen die schon mehr ausgebildeten Knollen dieser Sorte; reifere, ältere Kartoffelknollen haben aber schon mehr Stärke eingelagert als junge, wässrige, unausgebildete Knollen. (Journ. Landw. 1906. 54, 57.) w

### Über die Zusammensetzung und den Nährwert des Kürbis.

Von A. Zaitschek.

Der Nährwert des Kürbis, der in Ungarn meistens zwischen Mais oder Runkeln angebaut wird, war bisher noch nicht bestimmt. Die Landwirte betrachten den Kürbis gewöhnlich der Runkelrübe gleichwertig; die Tiere fressen den Kürbis gern, nur läßt er sich nicht länger als bis zum Januar aufbewahren. Der physiologische Nutzeffekt des Kürbis beträgt beim Rinde 70,2 Proz., beim Schweine 69 Proz. Ein kg Kürbis enthält also 195,4 Kal. bzw. 192,1 Kal. physiologisch nutzbare Energie. (Landw. Jahrb. 1906. 35, 245.) w

### Zur Kenntnis des Nährwertes des Heues.

Von Fr. Tangl und St. Weiser.

Die Untersuchungen des Verf. bestätigen zunächst die allgemein bekannte Tatsache, daß allein aus dem Gehalt an Rohnährstoffen der Nährwert des Heues nicht erkannt werden kann. Ferner ergab sich,

daß die Bewertung des Heues durch den Botaniker sehr gut mit dem aus den Tierversuchen gewonnenen Werte für die physiologischen Nutzeffekte übereinstimmt. Weiter zeigte sich, daß der Unterschied in dem Nährwerte des guten und schlechten Heues nicht durch den verschiedenen Nutzeffekt, der in dem Verdauungstrakte dem Heu tatsächlich entnommenen, resorbierten organischen Substanz bedingt wird, sondern dadurch, daß beim schlechteren Heu, infolge der schlechteren Ausnutzung im Darmkanale, ein größerer Teil der in der ursprünglichen Substanz des Heues enthaltenen chemischen Energie mit dem Kote verloren geht. Aus dem spezifischen Energiegehalte der resorbierten organischen Substanz des Heues kann also dessen Nährwert ebenso wenig erkannt werden, wie aus dem Rohnährstoffgehalt des Heues. Durch das Einsäuern läßt sich ein so minderwertiges Heu, welches ungesäuert als Rinderfutter absolut nicht verwertet werden kann, auch an Rindvieh verfüttern. Vergleichende Versuche mit eingesäuertem Heu und Dürreheu ergeben, daß die Verdaulichkeit des eingesäuerten Heues entschieden geringer ist wie die des Dürreheues. Diese Versuche sprechen dafür, daß durch das Einsäuern verdauliche Nährstoffe, besonders Rohprotein, verloren gehen, und zwar jedenfalls mehr verdauliche als unverdauliche Nährstoffe, so daß der Gehalt der Trockensubstanz an ersteren abnimmt. (Landw. Jahrb. 1906. 35, 150.)  $\omega$

### Über den Nährwert getrockneter Weintrester.

Von St. Weiser.

Trotzdem Weintrester sowohl im frischen als im getrockneten Zustande ein ziemlich verbreitetes Futtermittel sind, wissen wir über ihren Futterwert noch sehr wenig. Verf. hat daher, da Tierversuche noch nicht vorliegen, Fütterungsversuche mit Pferden und Ochsen ausgeführt; die benutzten getrockneten Weintrester stammten aus einer Budapester Spiritusbrennerei, und zwar wurden dieselben den Tieren als Trestermelasse verabreicht. Die Versuche ergaben, daß die getrockneten Weintrester ein sehr schwer verdauliches Futtermittel sind; ihr Nährwert ist bedeutend geringer als der eines mittelguten Wiesenheues. Verf. hält die von ihm benutzten Weintrester nur mit einem schlechten Torfheu gleichwertig. Von der Gesamtenergie der getrockneten Trester waren im Pferde 23 Proz. resorbierbar, dagegen von der eines untersuchten sehr schlechten Torfheues 34,2 Proz. 100 g getrocknete Weintrester enthalten bei einem Wassergehalte von 10 Proz.:

	Rohnährstoffe	Verdauliche Nährstoffe
Rohprotein . . . . .	10,5 . . . . .	1,6
Rohfett . . . . .	7,3 . . . . .	4,0
Stückstofffreie Extraktstoffe	36,1 . . . . .	13,0
Rohfaser . . . . .	28,2 . . . . .	2,1
Asche . . . . .	7,9 . . . . .	—

Die geringe Verdaulichkeit der getrockneten Weintrester führt Verf. darauf zurück, daß die Stengel und Kämme dabei waren; durch ihre Entfernung dürfte ihr Nährwert gehoben werden. (Landw. Jahrb. 1906. 35, 224.)  $\omega$

### Über den Nährwert der in den Futtermitteln enthaltenen nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen.

Von E. Schulze.

Die von Kellner und Pfeiffer ausgesprochene Schlussfolgerung, daß auf Grund der beim Asparagin gemachten Erfahrungen alle Amide oder überhaupt alle nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen aus der Reihe der Nährstoffe zu streichen seien, hält Verf. für zu weitgehend, weil die übrigen nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen außer dem Asparagin in den Futtermitteln in nicht unbedeutender Menge vorkommen. Verf. bespricht nach dieser Richtung hin die verschiedenen Futterstoffe und weist nach, daß ein sehr großer Teil des in den Pflanzen und speziell auch in den Futtermitteln enthaltenen „Nichteiweißstickstoffs“ Substanzen angehört, die beim Eiweißabbau als primäre oder sekundäre Produkte entstehen, vielleicht aber zum Teil bei der synthetischen Bildung der Eiweißstoffe als Vorstufen der letzteren auftreten. Aus seinen Ausführungen schließt Verf., daß manche von den in den Futtermitteln sich befindenden nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen jedenfalls beträchtlichen Wert besitzen. Andere Substanzen solcher Art besitzen keinen oder nur geringen Wert und spielen ohne Zweifel keine Rolle im Produktionsfutter; zu diesen gehört das Asparagin und vielleicht auch das Glutamin. Ein endgültiges Urteil über den Nährwert der Gruppe der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen läßt sich zur Zeit noch nicht fällen. (Journ. Landw. 1906. 54, 65.)  $\omega$

### Fütterungsversuche mit Milchkühen.

Von J. Hansen.

Im Winter 1904/5 wurden vom Verf. außer einem Versuche mit Maizena und Mais Versuche angestellt, welche die besondere Wirkung von Kokoskuchen, Palmkernkuchen, entöltem Palmkernmehl, Maizena und Weizenkleie auf die Milchsekretion der Kühe feststellen sollten. Die wesentlichsten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei gleichem Gehalte an verdaulichen Nährstoffen wirken verschiedene Futtermittel in ganz ungleichem Maße auf den Milchertrag ein. Die Futtermittel haben unabhängig vom Nährstoffgehalte spezifische Wirkungen auf die Milchproduktion, und zwar sowohl auf die Milchmenge, als auch namentlich auf den Fettgehalt der Milch. Maizena steigert gegenüber

der Weizenkleie die Milchmenge, drückt aber den prozentischen Fettgehalt herab und liefert daher etwa dieselbe Fettmenge wie Weizenkleie. Kokoskuchen und die Rückstände der Palmkernölgewinnung liefern entweder die gleiche oder eine gegenüber der Weizenkleie nicht erheblich gesteigerte Milchmenge; sie steigern aber den prozentischen Fettgehalt der Milch in auffälliger Weise und bedingen dadurch eine größere Fettproduktion als Weizenkleie. Gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen wirken in Form von Kokoskuchen nicht besser als in den Rückständen der Palmkernölgewinnung. Die durch die Pressen gewonnenen Palmkernkuchen haben auf die Milchmenge denselben Einfluß wie das durch Extraktion verbleibende entölte Palmkernmehl. Die Fettmenge wird von dem Palmkernkuchen etwas günstiger beeinflusst als von den Extraktionsrückständen, aber auch die letzteren steigern gegenüber der Weizenkleie den Fettgehalt der Milch in bedeutendem Maße. (Landw. Jahrb. 1906. 35, 125.)  $\omega$

### Über den Nährwert des Buchenrindenmehls.

Von A. Zaitschek.

Durch die vorjährige Futtermittelnot veranlaßt, versuchten auch Budapester Unternehmer Holzmehl bzw. das Mehl der Buchenrinde als Futtermittel in Verkehr zu bringen. Deshalb war es von Interesse, dessen Futterwert festzustellen; die Versuche wurden an 2 Schafen und 2 Schweinen ausgeführt, das Buchenrindenmehl wurde mit Melasse vermischt, da es sonst nicht aufgenommen wurde. Auch im Gemenge mit Melasse fraßen die Schafe das Futter sehr unregelmäßig, so daß es unmöglich war, brauchbare Ausnutzungsversuche auszuführen. Die Schweine gewöhnten sich besser an dieses Futter und verzehrten eine Ration bestehend aus 800 g Buchenrindenmehl und 600 g Melasse. Die Versuche ergaben, daß aus dem Buchenrindenmehl im Schwein Nährstoff und Energie überhaupt nicht resorbiert wurden, daß also das Buchenrindenmehl überhaupt keinen Nährwert besitzt. Verf. spricht infolgedessen dem Buchenrindenmehl jede Bedeutung für die Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere ab. (Landw. Jahrb. 1906. 46, 239.)  $\omega$

### Über Menge und Fettgehalt der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch.

Von P. Henkel und E. Mühlbach.

Aus den eingehenden Untersuchungen der Verf. ergibt sich folgendes: Läßt man das Kalb am Muttertier saugen, so weiß man nie, wieviel Milch das Kalb aufgenommen hat; ebensowenig weiß man, welchen Fettgehalt die aufgenommene Milch hatte und ob die aufgenommene Nahrung für die Ernährung ausreichend war oder über das Bedürfnis hinausging und der beabsichtigten Nutzrichtung entspricht. Die Menge der Milch genau und den Fettgehalt annähernd gleich einzuhalten, vermag man nur beim Tränken mit der Durchschnittsmilch eines Gemelkes des Muttertieres und in späterem Alter mit Sammelmilch. (Landw. Versuchsstat. 1906. 36, 407.)  $\omega$

### Zuckerkampagne 1905/1906 in Rußland.

Obwohl infolge der Verkehrsstockungen durch Wagen- und Lokomotivenmangel die Verarbeitung der Rüben litt, ist doch die Entwicklung der Zuckerindustrie eine günstige, weil der Inlandkonsum, trotzdem die Verbrauchssteuer von 1 Rbl. auf 1,75 Rbl. erhöht wurde, ganz wesentlich, von 27 Mill. Pud auf über das Doppelte, gestiegen ist. Auch die Raffineure stehen sich gut, nachdem sie sich zu einem Syndikat vereinigt haben; sie verarbeiten nunmehr nur ein bestimmtes Quantum, welches ungefähr dem Konsum entspricht, und da die Differenz zwischen Sandzucker und Raffinade auf etwa 1 Rbl. festgesetzt ist, die Verarbeitung aber nicht mehr als 40 Kop. kostet, so verdienen sie wenigstens 50 Kop. Die Preisgrenze von 1 Rbl. ist deshalb festgesetzt worden, damit die Regierung nicht das Syndikat wegen Verteuerung notwendiger Lebensmittel untersagt. (Bericht des Kaiserl. Konsulates in Kiew vom 12. Febr. 1906.)  $\xi$

Nitrifikation und Ammonifikation von Düngemitteln. Von G. S. Fraps. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 213.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Analyse der Alkaloide der Cocablätter von Java.

Von A. de Jong.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit erfolgt durch Trocknen von etwa 1 g der Alkaloide auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Luft. Um die Verunreinigungen zu ermitteln, erhitzt man die Alkaloide in einem Kolben 2—3 Std. mit 30 ccm 0,3 normalem Ba(OH)<sub>2</sub> am Rückflußkühler, filtriert die erkaltete Lösung durch ein gewogenes Filter und wäscht nach. Außer den Verunreinigungen bleiben Baryumcarbonat- und  $\delta$ -Isotropat sowie geringe Mengen unzersetzter Alkaloide im Kolben zurück. Jetzt wird verdünnte Salzsäure hinzugegeben, einige Zeit umgeschüttelt und hierauf das Unlösliche abfiltriert, welches man nach dem Trocknen wägt. Aus der salzsauren Lösung kann die  $\delta$ -Isotropinsäure durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther isoliert und nach dem Verdampfen des Äthers gewogen werden. Zur Bestimmung der Menge der nicht zersetzten Alkaloide versetzt man die salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak und schüttelt mit Äther aus. Die

Bestimmung der Benzoesäure, Zimtsäure und der  $\epsilon$ -Isotropinsäure erfolgt in der Weise, daß die oben erhaltene mit Barytwasser versetzte Lösung nach dem Ansäuern mit 12 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt wird. Der ätherischen Lösung entzieht man die Säuren mittels 20 ccm 0,3 normalen Ba(OH)<sub>2</sub> und darauffolgendem Ausschütteln mit Wasser. Hat man aus der Barytsalzlösung den Äther durch Erwärmen verjagt, so wird, um das überschüssige Baryum abzuschneiden, Kohlensäure eingeleitet, alsdann filtriert und nach dem Eindampfen und Trocknen bei 110–120° gewogen. Die Baryumsalze der Benzoesäure, Zimtsäure und  $\epsilon$ -Isotropinsäure zersetzt man nach der Aufnahme mit Wasser mit 2–3 ccm starker Salzsäure und filtriert die fast unlösliche  $\epsilon$ -Isotropinsäure auf einem gewogenen Filter ab. Im Filtrate wird die Zimtsäure mittels Broms bestimmt, während sich die Benzoesäure aus der Differenz berechnen läßt. Um die Basen und die  $\gamma$ -Isotropinsäure zu ermitteln, gibt man zu der mit Äther behandelten schwefelsauren Lösung 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>, leitet hierauf Kohlensäure ein und filtriert. Aus dem zum Teil eingedampften Filtrate scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure  $\gamma$ -Isotropinsäure ab, welche abfiltriert und gewogen wird. Dampft man das letzte Filtrat ein, so bleiben außer Chlorbaryum die salzsauren Salze des Ecgonins und Pseudotropins zurück. Das Baryum wird mittels Schwefelsäure, das Pseudotropin durch Ausschütteln des alkalisch gemachten Filtrates von dem Baryumsulfatniederschlag mittels Chloroforms bestimmt und das Ecgonin aus der Differenz berechnet. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906. 25, 1.) *st*

### Bestimmung der Verseifungszahl von Balsamen.

Von Utz.

Man verfährt entweder nach K. Dieterich, indem man die Verseifung auf kaltem Wege ausführt oder man verseift heiß nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches IV. Nach den Kontrollversuchen des Verf. hat sich ergeben, daß die auf kaltem Wege erhaltene Verseifungszahl etwas höher ist, als die nach dem Arzneibuch bestimmte, welche etwas zu niedrige Resultate gibt. Letztere hat vor der Dieterichschen dagegen den Vorteil, daß man die einmal begonnene Bestimmung an einem Tage fertig stellen kann, während das bei dieser erst am nächsten Tage möglich ist. (Apoth.-Ztg. 1906. 21, 205.) *s*

### Eigentümliche Bildung

#### von Wundkork in der Wurzel von Althaea officinalis.

Von C. Hartwich.

Verf. beschreibt eine eigentümliche Korkbildung an einer verletzten Stelle einer Althaeawurzel. Eine solche Ausbildung von Kork an einer Wunde hat einmal den Zweck, die durch die Wunde zu hoch gesteigerte Transpiration zu verhüten, was durch den für Luft und Flüssigkeiten undurchlässigen Kork sehr wirksam geschieht. Ferner soll dadurch verhütet werden, daß Zersetzungen und Fäulnisvorgänge in der Wunde sich weiter in dem Gewebe ausbreiten. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1906. 44, 137.) *s*

Chemisch-pharmakognostische Untersuchung der Früchte von Sapindus Barak. Von O. May. (Arch. Pharm. 1906. 244, 25.)

Zur Kenntnis der Verholzung. Von O. Linde. (Arch. Pharm. 1906. 244, 57.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Untersuchungen über die Biologie stickstoffbindender Bakterien.

Von H. Warmbold.

Aus den eingehenden und sehr umfangreichen Untersuchungen des Verf. ergibt sich folgendes: 1. Sterilisierter Ackerboden von sehr poröser Struktur mit 16–30 Proz. Wasser hat sich in kleinen Mengen (50 bis 150 g) bei Absperrung mittels Schwefelsäure gegen die Außenluft und bei starker Durchlüftung in 2 Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen stark an analytisch nachweisbarem Stickstoff angereichert. Es muß somit in diesen Versuchen der Stickstoff auf chemischem Wege ohne Vermittlung von Organismen gebunden sein. Dieses Resultat führt in Verbindung mit der an Berthelots Versuchen geübten Kritik zu dem Schlusse, daß im Boden nicht nur infolge biologischer Prozesse Stickstoff gebunden wird, wie meist aus den Versuchen Berthelots gefolgert wird. 2. Die Stickstoffbindung im sterilen Boden blieb in drei unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchsreihen aus unbekanntem Ursachen aus. 3. Weder die Stickstoffanreicherung des sterilen, noch die des rohen Bodens zeigte auf Grund der angestellten Versuche eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. 4. Der Wassergehalt übt in dünnen Bodenschichten poröser Struktur bei regelmäßiger Durchlüftung keinen erkennbaren Einfluß auf den Stickstoffgehalt des Bodens aus. 5. In Gefäßversuchen mit größeren Bodenmengen, etwa 13½ kg, übte der Wassergehalt einen deutlich erkennbaren Einfluß aus. In den benutzten Böden war sowohl für die Konservierung des Bodenstickstoffs als auch für die Anreicherung an Stickstoff ein Wassergehalt von 20 Proz. und mehr am günstigsten. 6. Ein Wassergehalt von 10 Proz. und weniger führte entweder zu keiner Anreicherung oder aber zu einer starken Verminderung des Bodenstickstoffs. 7. Das beobachtete verschiedene Verhalten des Bodenstickstoffes bei niedrigem Wasser-

gehalt beruht wohl darauf, daß in den beiden Versuchsböden die Bindungsform des Stickstoffs eine verschiedene war. 8. Die bei einem Wassergehalt von weniger als 3 Proz. beobachteten Stickstoffverluste können nicht durch Denitrifikation erklärt werden, sondern müssen nicht näher bestimmten chemischen Umsetzungen zugeschrieben werden, weil Salpeter am Anfang der betreffenden Versuche in nennenswerten Mengen nicht vorhanden und nach unserer Kenntnis der Lebensbedingungen der nitrifizierenden Organismen bei 3 Proz. Feuchtigkeit während der Versuchsdauer nicht gebildet werden konnte. 9. Die Entwicklung von Algen auf der Bodenoberfläche hat einen günstigen Einfluß auf den Stickstoffgehalt des Bodens ausgeübt. 10. In sterilem Boden, in größeren Mengen (etwa 3 kg), hat ein Wassergehalt von 3–20 Proz. den Stickstoffgehalt nicht beeinflußt, bei 30 Proz. dagegen ist eine Verminderung beobachtet worden. 11. Ein Einfluß der Durchlüftung auf den Stickstoffgehalt des Bodens war in kleinen Bodenmengen (150 g) in dünner poröser Schicht weder im rohen noch im sterilisierten Zustande nachweisbar. 12. In Gefäßversuchen mit etwa 13,5 kg Boden und 15 Proz. Feuchtigkeit hat häufige Durchlüftung den Stickstoffgehalt günstig beeinflußt. 13. Künstlich hergestellter Humus hat weder die stickstoffbindende Fähigkeit des Bodens günstig beeinflußt, noch konnte er von Bodenbakterien in künstlichen Nährböden als Kohlenstoffquelle benutzt werden. 14. Unter 5° C. wird in künstlichen Kulturen der in dieser Arbeit beschriebenen Anordnung von stickstoffsammelnden Bakterien keine in Betracht kommende Stickstoffmenge festgelegt. 15. Bei 50° C. tritt ebenfalls keine Stickstoffbindung mehr ein. 16. Die der Stickstoffbindung günstigste Temperaturzone lag in künstlichen Kulturen zwischen 18–31° C. 17. Die Fähigkeit der Stickstoffbindung ist bei verschiedenen, unter gleichen Bedingungen gewonnenen und kultivierten Reinkulturstämmen von Azotobakter eine äußerst verschiedene. 18. Schwach diffuses Licht scheint in künstlichen Kulturen von Azotobakter einen günstigen Einfluß auf die Stickstoffassimilation auszuüben. (Landw. Jahrb. 1906. 35, 1.) *w*

Proteolyse in durch Formaldehyd konservierter Kuhmilch. Von W. G. Tice und H. C. Sherman. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 185.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Neues über Pribramer Erzvorkommen.

Von A. Hofmann.

Von dem Pribramer Bergbau war längst bekannt, daß die Zusammensetzung des Bleiglanzes sich ändert, insbesondere der Gehalt des Silbers der einzelnen Gänge sowohl dem Streichen wie auch dem Verflächen nach zunimmt. Vom Silbergehalte wurde z. B. angegeben, daß er vom Tage aus gegen die Tiefe zu von 0,07–0,7 Proz. steigt. Diese Regel ist jedoch nicht feststehend. Der Verf. zeigt an der Hand neuen Materials aus der Tiefe von 300–1100 m, daß der Bleiglanz des Adalbert-Hauptganges in seinen Gehalten durchaus nicht so regelmäßig ist, der Bleigehalt bleibt in allen Horizonten fast gleich (77,5–83,7 Proz. Blei), der Silber- und Antimon Gehalt schwankt, jedoch ohne jede Regelmäßigkeit (Silber 0,315–0,675, Antimon 0,32–0,86 Proz.). Weiter macht Verf. auf einen Zinngehalt des Bleiglanzes aufmerksam. Bei den Hüttenrechnungen ergaben sich seit 1879 im Jahresdurchschnitt 0,026 bis 0,236 SnS. Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich auf verschiedenen Horizonten 0,02–0,20 Proz. Zinn. Da das Zinn nicht als Dioxyd vorhanden sein kann, so nimmt der Verf. an, daß es vielleicht als Sulfoantimonat dem Bleiglanz beigemischt ist; vorgenommene Reaktionen deuten auf das Vorhandensein von Zinnkies. Weiter weist der Verf. auf das Vorkommen von Scheelit hin. — Die Gangfüllung der Pribramer Erzgänge besteht aus Blei und Silbererzen, die von Quarz, Sphalerit, Siderit, Calcit und Baryt begleitet sind, zu denen sich noch Chalkopyrit, Kobalt- und Nickelerze, Arsenpyrit, Löllingit, Nasturan, Apatit, Scheelit, Zinnkies und Wismut gesellen. In chemisch-mineralogischer Hinsicht sind die Pribramer Gänge den Zinnsteingängen an die Seite zu stellen; da im ganzen Bergbaurain aber keine sauren Eruptivgesteine vorkommen, so stehen die Gänge offenbar mit dem kaum 1 km entfernten Granit im kausalen Verbands. Die oberen Teufen enthalten vorwiegend Blei- und Silbergänge, tiefer kommt zinnführender Bleiglanz mit viel Quarz und noch tiefer vorwiegend Quarz- und Kupfererze mit wenig zinnführendem Bleiglanz vor. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1906. 54, 119.) *u*

## 12. Technologie.

### Über Walkfett-Textilkernseifen.

Von W. Eberg.

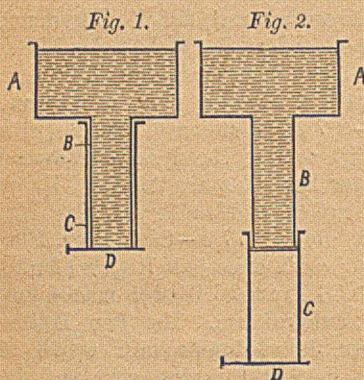
Das billige Walkfett kann bei einzelnen Textilkernseifen die teuren stearin- und palmitinreichen Fette teilweise ersetzen, doch ist die jeweilige Beschaffenheit des angewandten Fettes stets für die Mischungsverhältnisse maßgebend. Da das Walkfett eine Fettsäure ist, so verseift es sich leicht auch mit stärkeren Laugen, selbst mit solcher, welche einen höheren Gehalt an Carbonaten besitzt. Jedoch greift das Walkfett wie „Olein“ und jede andere Fettsäure Metalle, namentlich Eisen

und Kupfer an. Das Walkfett ist betreffs Farbe, Geruch, sowie Schmutzgehalt sehr verschieden. Die besseren Sorten sind hellbraun, von schwachem Geruch und geringem Schmutzgehalt, sowie von zufriedenstellender Festigkeit, und bilden somit bei einzelnen Seifen ein vorzügliches Material als Zusatzfett. Ein Übelstand vieler Walkfette ist ihr Gehalt an Mineralölen, welcher meistens an einer starken grünen Fluoreszenz erkenntlich ist. Bei einem Gehalt von 1—2 Proz. Mineralöl im Walkfett kann man durch Zugabe von guten tierischen Fetten und bei Hausseifen event. durch Harzzusatz den Ansatz so vergrößern, daß etwa nur  $\frac{1}{2}$  Proz. Mineralöl in der ganzen Masse verteilt ist, was nach Verf. wenig Schaden tun kann. Ein weiterer zu beachtender Umstand bei Walkfett ist die große Verschiedenheit desselben in Bezug auf Festigkeit. Das günstigste Resultat in Bezug auf einigermaßen gleichmäßige Seife und regelmäßige Ausbeuten erreicht man nach Verf. dadurch, wenn das Walkfett bei den einzelnen Seifensorten vorgesotten, also mit einem Teil oder dem ganzen Fettansatz zunächst zu Kern versotten wird. Ein gutes Walkfett kann je nach seinem Fettsäuregehalt eine Ausbeute von 144—148 Pfd. ergeben. Verf. gibt einen Ansatz, der eine vom Schnitt feste Seife ergibt, an: 1000 kg Kernöl, 500 kg Knochenfett, 500 kg Walkfett, 300 kg rohes Palmöl und 460 kg Harz. Versiedet man das Walkfett mit „Olein“ und Knochenfett ohne Harzzusatz, so kann man daraus ganz gute Textelseifen herstellen. Verf. beschreibt ein Verfahren, nach welchem nur Walkfette oder solche mit nur wenig anderen besseren Zusatzfetten auf Textelseifen verarbeitet werden können. Man muß sich hierbei jedoch stets nach den Ansprüchen der Textilindustrie richten. Am besten eignet sich das Walkfett zu den dunklen Walkseifen, die aus „Olein“ oder Sulfurolivenöl, oder mit einem Zusatz von Knochenfett angefertigt werden. Auch eignet sich das Walkfett sehr gut zu einer festen Kaliseife, wie solche in der Textilindustrie teilweise Verwendung findet. (Seifensiederztg. 1906. 33, 162, 177)

### Seifenkühlapparat, System Leimdörfer.

Von L.

Der von Leimdörfer erfundene Seifenkühlapparat bezweckt durch minimalen Druck das Kühlen bzw. Entleeren der Riegel zu ermöglichen. Der Apparat besteht aus dem Gefäße *A* mit dem sich daran schließenden Rohr *B*. Der Apparat kann, um das Erstarren der Seife zu verhindern, geheizt werden. Auf das Rohr *B* ist das Kühlrohr *C* aufgeschoben, dessen Begrenzung die Schieberplatte *D* bildet, welche gleichzeitig als Rohrverschluß und Schneidvorrichtung dient. Soll der Apparat mit Seife beschickt werden, so bringt man ihn in die Lage der Fig. 1, dann wird das Rohr *C* hinuntergeschoben (Fig. 2), wodurch sich dasselbe mit Seife füllt. In den Kühlmantel des Rohres *C* läßt man Kühlflüssigkeit eintreten. Ist die Seife im Rohr *C* erstarrt, so wird der Schieber *D* geöffnet und das Rohr *C* in die Lage der Fig. 1 gebracht. Hierdurch wird bewirkt,



daß der in Rohr *C* erstarrte Riegel gegen die Wandungen des Rohres *B* gedrückt wird und in dieser Lage verhartet, während das Rohr *C* entleert auf das Rohr *B* aufgeschoben wird. Durch Schließen des Schiebers *D* wird der erstarrte Riegel abgeschnitten und der Apparat ist zum Wiederholen der Kühlung bereit. Der Apparat ist sehr einfach konstruiert, unterliegt der geringsten Abnutzung und ist leicht zu handhaben, sein Raumbedarf ist gering. Die Leistung des Apparates wird dem jeweiligen Bedarf angepaßt. (Seifensieder-Ztg. 1906. 33, 163.)

### Über die Verhinderung der Entzündlichkeit

#### von Benzin durch Beimischung von Tetrachlorkohlenstoff.

Von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron.

Die Arbeit wendet sich gegen die in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichten Angaben, daß leicht entzündbare Körper von niedrigem Siedepunkt, wie Äther, Benzol, Alkohol, Benzin usw. durch Beimischen von Tetra unbrennbar gemacht werden können und erklärt diese Angaben, so z. B. daß es bei Benzin eines Zusatzes von 25—30 Proz. Tetra bedarf, um dasselbe unverbrennlich zu machen, für direkt unrichtig. Eine Nachprüfung der Brennbarkeit der Mischungen von Handelsbenzin (vom spez. Gew. 0,705 bei 15° C. und dem Siedep. 60—120° C.) mit Tetra ergab, daß eine Mischung von 40 Volumteilen Benzin und 60 Volumteilen Tetra einmal entzündet, weiter brennt. Bei 30 Volumteilen Benzin und 70 Volumteilen Tetra hält sich die Flamme etwa 10 Sek., wobei eine Mischung von 20 Volumteilen Benzin und 80 Volumteilen Tetra sich zwar entzünden läßt, aber die Flamme erlischt infolge der Wirkung der Tetradämpfe momentan. Beim Reinbenzol (Siedep. 80° C.) liegen natürlich die Verhältnisse günstiger; der Zusatz des gleichen Volumens Tetra genügt, um die Brennbarkeit erfolgreich herabzumindern. Der

Entflammungspunkt eines leicht entzündbaren Körpers wird allerdings durch jeden Zusatz von Tetra erhöht. Um z. B. in der Lackindustrie den Entflammungspunkt von +12° C. eines Handelsbenzins vom spez. Gew. 0,775 auf +21° C. zu bringen, genügt ein Zusatz von 20 Vol.-Proz. Tetra, d. h. 1 kg Benzin müssen etwa 410 g Tetra hinzugefügt werden. (Chem. Rev. 1906. 13, 56.)

Form- und Kühlmaschine für Seifenplatten mit auswechselbaren Formrahmen. Von G. St. (Seifenfabrikant 1906. 26, 151.)

Ölreinigungsapparat. (Les corps gras 1906. 32, 243.)

Olein. Von O. S. (Seifensiederztg. 1906. 33, 103.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge

#### 49. Über dichroitischen Schleier und die „Pseudosolarisation“.

Von Lüppo-Cramer.

Verf. hat früher<sup>6)</sup> gezeigt, daß bei Zusatz von Bromsilber lösenden Agentien der dichroitische Schleier auch die chemische Entwicklung ganz aufheben kann. Um die chemische Entwicklung, welche das Studium der Entstehung des dichroitischen Schleiers erschwert, auszuschalten, müssen nicht nur unbelichtete, sondern auch von chemischem Schleier völlig freie Emulsionen verwendet werden, wozu sich wenig gereifte Bromsilberdiapositivplatten sehr gut eignen. Bei solchen Platten ist zur Erzeugung von dichroitischen Schleier Gegenwart von Natriumsulfit nicht notwendig, da alle Entwicklungssubstanzen, in 2-proz. Lösung mit dem gleichen Volumen 10-proz. Sodalösung gemischt, bei 10—15 Min. langer Einwirkungsdauer auf Diapositivplatten ausgeprägten dichroitischen Schleier geben. Außer Paraphenylendiamin zeigen auch noch andere Entwicklungssubstanzen, welche unsubstituierte Amidogruppen besitzen (Paramidophenol, Eikonogen, Elinol, Amidol, Triamidophenol, Diamidoresorcin, *m* Amido-*o*-kresol) in hohem Maße die Neigung, Farbschleier zu bilden. Bei Hydrochinon, Adurol, Pyrogallol entstehen ohne Sulfit so starke Farbstoffschleier, daß man sich über einen vorhandenen dichroitischen Schleier nicht vergewissern kann. Glyzin und Brenzkatechin liefern auch ohne Sulfit nur wenig gefärbte Lösungen und zeigen nach kurzer Entwicklungsdauer nur einen reinen Gelbschleier. Vermeidet man die starke Ausbildung der Entwickleroxydationsprodukte durch eine geringe, d. h. eine der Entwicklersubstanzmenge gleiche Quantität von wasserfreiem Sulfit, so geben sämtliche Entwicklersubstanzen in 15 Min. bei Diapositivplatten starke, unverkennbar dichroitische Schleier, am stärksten Adurol und Metol, dann Hydrochinon und Pyrogallol, Elinol und Eikonogen.

Interessant ist die Erscheinung, welche von Liesegang mit dem Namen „Pseudosolarisation“ bezeichnet worden ist und darin besteht, daß bei normal exponierten Platten eine Umkehrung auftritt. Bei genügend starker Verdünnung hört jede Entwicklerlösung auf, das latente Bild oder den chemischen Schleier auf gewöhnlichen Platten zu entwickeln, und beschränkt sich dann darauf, das Bromsilber erst aufzulösen und dann zu reduzieren. Die beschriebenen Fälle der Pseudosolarisation laufen alle auf dieselbe Erscheinung hinaus und sind nur Spezialfälle des Phänomens, daß die gewöhnliche Entwicklung und die Reduktion des gelösten Bromsilbers sich gegenseitig stören. (Phot. Korr. 1905. 42, 478.)

#### 50. Über die Bedeutung der Korngröße für die direkte photochemische Zersetzung der Silberhalogenide.

Während bisher fast allgemein angenommen wurde, daß das Bromsilber gewöhnlicher, hochempfindlicher Trockenplatten nach dem Anlaufen im Lichte bis zu einer mehr oder weniger starken Färbung durch konzentrierte Salpetersäure nicht verändert wird und deshalb aus Subbromid bestehen muß, fand Verf., daß diese Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure nur bedingt richtig ist und das es lediglich auf die Korngröße des Bromsilbers ankommt, ob ein in Salpetersäure unlösliches oder leichtlösliches Produkt bei der direkten Schwärzung entsteht. Sehr feinkörnige und deshalb auch wenig empfindliche Bromsilbergelatintrockenplatten wurden teils trocken, teils unter Wasser, teils unter 2-proz. Lösungen von Natriumnitrit und Silbernitrat stunden- und selbst tagelang belichtet, und wurde unter allen Bedingungen die sichtbare Schwärzung durch konzentrierte Salpetersäure vollständig ausgebleicht; statt Salpetersäure kann man auch 2-proz. Chromsäure oder 3-proz. angesäuerte Ammoniumsulfatlösung verwenden. Grobkörniges Bromsilber ist nach der Insolation gegen Oxydationsmittel beständig, während Bromsilber mittlerer Empfindlichkeit nicht vollständig ausgebleicht wird. Bei Chlorsilber ist auffallenderweise ein noch erheblich feineres Korn notwendig als beim Bromsilber, damit eine Lösung des Schwärzungsproduktes in Salpetersäure eintritt. Jodsilber scheint auch bei beträchtlicher Korngröße bei der Belichtung nur Metall zu bilden; Jodsilbergelatineplatten, deren Korn in der Größenordnung des Kornes hochempfindlicher Bromsilberplatten rangierte, wurden nach mehrstündigem Anlaufen im Tageslichte unter 2-proz. Silbernitratlösung durch Chromsäure sofort völlig ausgebleicht. (Phot. Korr. 1906. 43, 28.)

<sup>6)</sup> Phot. Korr. 1905. 42, 159.