

## Gutta B.

Ver-fabren	I Proc.	II Proc.	III Proc.	IV Proc.
Gutta	46,41	48,61	45,82	46,10
Harz	53,59	51,39	54,18	53,90
	100,00	100,00	100,00	100,00

(In A II wurde mit kaltem, in B II mit heissem Alkohol nachgewaschen.)

Hieraus geht hervor, dass Methode I, III und IV gleich günstige Resultate ergaben. Aus praktischen Gründen, geringem Verbrauch an Lösungsmitteln etc. geben wir der Methode I den Vorzug.

Wir möchten schliesslich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass es im Allgemeinen sich empfiehlt, die Substanzen im Vacuum zu trocknen, wozu eine Temperatur von 50—60° C. ausreicht. Wir haben dies im Vorstehenden nicht hervorgehoben, da in den Fabrikslaboratorien gewöhnlich die hierfür nötige Erfahrung zu fehlen pflegt, auch die erforderliche Apparatur im Allgemeinen nicht vorhanden ist.

Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium für Handel und Industrie Dr. Rob. Henriques Nachf.

---

### Bericht über die 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsbad.

#### II.

##### Abtheilung Chemie einschliesslich Elektrochemie.

Traube (Berlin):

##### Beitrag zur Theorie von van der Waals.

Vortragender hat im Anschluss an die Untersuchungen über die kritischen Erscheinungen von D'welshauvers-Derry u. A. eine Hypothese entwickelt (Drudes Ann. Phys. 8, 267, 1902), nach welcher die kritische Temperatur keine Continuitätsgrenze in dem alten Sinne ist, sondern noch oberhalb der kritischen Temperatur innerhalb einer gewissen Periode ein Gleichgewicht besteht zwischen 2 Molek尔arten: Gasonen und Fluidonen, welche sich durch verschiedenes Volumen auszeichnen. Ganz allgemein hat Verf. nachgewiesen, dass bei der Verdampfung einer Flüssigkeit nicht nur, wie man bisher annahm, der Zwischenraum, das Covolumen, sich vergrössert, sondern es wächst auch der Eigenraum der Molek尔, die Grösse b in der Gleichung von van der Waals, im Allgemeinen um etwa das Doppelte. Die Fluidonen sind sowohl in der gasogenen Phase löslich, wie die Gasonen in der fluidogenen. Im ersteren Falle spricht man von gesättigten Dämpfen. Andererseits ist eine homogene Flüssigkeit eine

Lösung von Gasonen in der flüssigen Phase. Der Gleichgewichtszustand hängt von der Temperatur ab und hat Traube früher die Zahl der Gasonen, welche in einer Flüssigkeit gelöst sind, für die verschiedensten Temperaturen berechnet. Traube weist nun in seinem Vortrage auf eine Anzahl neuer Untersuchungen hin, die sämtlich zu Gunsten seiner Hypothese sprechen. Nach früheren Annahmen über das Wesen des kritischen Zustandes ist die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur bekanntlich = 0. Nach Traube kann dies nicht unter allen Umständen der Fall sein, welche Ansicht durch die Versuche Schükarew's glänzend bestätigt erscheint.

Traube hat zum ersten Male van der Waals' Gleichung auf den festen Zustand, auf feste Elemente angewandt. Die Covolumina v—b für Elemente sind ganz allgemein wesentlich kleiner als für Verbindungen. Sie wachsen bei den Metallen mit wachsendem Atomvolumen. Der Ausdehnungscoefficient des Covolumens berechnet sich für alle Elemente mit Ausnahme der Halogene zu  $\frac{1}{273}$ . Verfasser kann auf Grund seiner Theorie den Einfluss geringer Kohlenstoffmengen etc. auf die Härte der Metalle genau berechnen. Er berechnet, dass Eisen als feste Lösung im Maximum 0,287 Proc. C als Härtungskohle aufnehmen kann, während Benedikt auf experimentellem Wege zu 0,29 Proc. gelangt war. Es ergeben sich ferner einfache Beziehungen der van der Waal'schen Grössen zum Schmelzpunkt, Siedepunkt, Verdampfungswärme etc. etc. Den Siedepunkt des Diamanten berechnet Verf. auf etwa 20000°.

Fulda (Prag):

##### Ueber die Umwandlung von Hydrazonen in Oxime.

Fulda geht von den Versuchen von Zink aus, welcher sich mit der Umwandlung von Naphtalidmethylphenylketonhydrazone in das Oxim befasste. Fulda's Versuche, festzustellen, wie weit die Umsetzungsfähigkeit der Hydrazone in Oxime von der Anwesenheit von Substituenten abhängig ist, führten in dieser Hinsicht zu keinem positiven Resultat. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Hydrazone aliphatischer, iso- und heterocyclischer Carbonylverbindungen und liess sich feststellen, dass bei den Ketonhydrazonen im Allgemeinen die Umsetzung leichter erfolgt, als bei den Aldehydhydrazonen. Das Wesen dieser Reaction hat seinerzeit schon Zink erklärt und liegt nach Fulda's Untersuchungen kein Grund zu einer Modification dieser Erklärung vor.

Friedländer (Wien) spricht über:

**m-Amidobenzaldehyd.**

Die von S. Gabriel durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd erhaltene Verbindung verwandelt sich sofort in ein amorphes Anhydro-derivat, welches beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisirende Acetyl-verbindung  $C_6H_4COH\text{NHCOCH}_3$  liefert. Diese bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung folgender Derivate: Nitroacet-amidobenzaldehyd (Nitrogruppe ortho zur Aldehydgruppe), aus diesem o-Nitroacetamido-phenylmilchsäureketon, aus diesem Diacet-diamidoindigo, aus diesem durch Verseifen Diamidoindigo.

Weiter berichtet Friedländer über eine mit Dr. Paul Cohn ausgeführte Untersuchung über

**Nitroderivate  
des Acet-o- und p-amidobenzaldehyds.**

Aus diesen bilden sich zunächst die Nitroacetamiderivate; aus deren Lösungen in verdünnter Natronlauge scheiden sich bald die 3 entsprechenden Nitroamidobenzaldehyde aus. Die mit m-Nitro-o-amidobenzaldehyd ausgeführten Condensationen führten zu Chinolin-derivaten.

H. Goldschmidt (Christiania) spricht über  
**Katalyse.**

Bei genügendem Überschuss an Nitrobenzol bei der Chlorirung desselben durch Metallchloride ist die Reaction eine solche erster Ordnung, so dass die Geschwindigkeit proportional der Concentration des Metallchlorids ist.  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  wurden zur Chlorirung verwendet; die beschleunigende Wirkung nimmt in derselben Reihenfolge ab.

An dem System Anisol, Benzylchlorid und Chloraluminium wurde die Friedel-Crafts'sche Reaction studirt, wobei sich zeigte, dass auch sie erster Ordnung ist, bei Anwesenheit eines grossen Anisolüberschusses. Die Geschwindigkeit ergab sich einfach proportional der Concentration des  $\text{AlCl}_3$ . — Ferner wurde constatirt, dass die Reduction aromatischer Nitrokörper durch Schwefelwasserstoff, Ammon- oder Natriumsulfhydrat beschleunigt wird. Auch diese Reaction, studirt an m-nitrobenzolsulfonsaurem Kalium mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von  $\text{NaSH}$  oder  $\text{NH}_4\text{SH}$ , erwies sich als erster Ordnung, die Geschwindigkeit proportional der Concentration der Sulfhydrate. In den Lösungen war stets viel Sulfhydrat neben wenig Polysulfid. Es handelt sich nun darum, ob der  $\text{H}_2\text{S}$  als reagirender oder nur regenerirender Stoff wirkt; im ersten Fall muss die Re-

actionsgeschwindigkeit von der Concentration des  $\text{H}_2\text{S}$  abhängen, im letzteren Fall, wo der  $\text{H}_2\text{S}$  nur der Regeneration der SH-ionen dient, darf die Concentration des  $\text{H}_2\text{S}$  keine Rolle spielen. Versuche mit reinem und mit durch Stickstoff verdünntem Schwefelwasserstoff ergeben, dass die Reaction im Sinne der zweiten Annahme erfolgt, die Reaction also auf der Bildung eines sogenannten Zwischenkörpers beruht. Über diesen Punkt entspann sich eine sehr interessante Debatte, an der sich besonders Ostwald (Leipzig) und E. Fischer (Berlin) beteiligten.

J. H. van 't Hoff bespricht die ihm gelungene

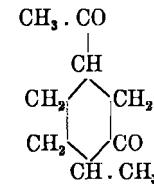
**Künstliche Darstellung des Kaliborits.**

Zur künstlichen Darstellung wurde eine Methode gewählt, welche sich auf das natürliche Vorkommen der genannten Verbindung stützt, und die vom Verfasser früher für die natürliche Bildung der Salzmineralien festgestellten Bedingungen eingehalten. Die Identificirung der künstlich erhaltenen Verbindung mit dem Naturproduct wurde durch die Analyse, die Bestimmung des spec. Gewichtes etc. durchgeführt.

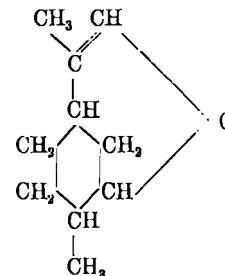
**Semmler (Greifswald):**

**Ueber Abkömmlinge ätherischer Oele.**

Durch Kochen von Dihydroxy-dihydrocarveol mit Säuren war von Wallach eine Verbindung erhalten worden, deren Natur noch nicht aufgeklärt war. Semmler und Wentzel geben dieser Verbindung folgende Const.-Formel:



Dieses Diketon ist identisch mit dem aus Dihydrocarvon erhaltenen, so dass dem Oxyd folgende Constitution zukommt.



Durch Behandeln mit Hydroxylamin erhält man eine Verbindung, welche Fehlingsche Lösung reducirt und für welche ebenfalls die Constitutionsformel angegeben wird.

Aus dieser Verbindung wird durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen in der Bombe mit alkoholischer Kalilauge auf  $160^{\circ}$  das Nitril gebildet, welches quantitativ in die Oxsäure  $C_{10}H_{18}O_3$  übergeht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**Kirpal** (Prag) spricht:

#### Über Cinchomeronsäureester.

Durch partielle Verseifung des neutralen Methylesters der Cinchomeronsäure entsteht  $\gamma$ -Ester neben grösseren Mengen des isomeren sauren Esters, für den ein directer Structurnachweis erbracht wird. Die salzsaure  $\beta$ -Amidoisonicotinsäure geht durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen in das bekannte  $\beta$ -Amidopyridin über.  $\beta$ -Amidoisonicotinsäure lässt sich in verdünnter wässriger Lösung diazotiren und durch Alkali glatt titriren zum Unterschied von der  $\gamma$ -Amidoisonicotinsäure. Hinweis auf die Arbeiten H. Meyer's über Aminosäuren. Sowohl Cinchomeron- $\beta$ -Methylester als auch  $\gamma$ -Ester werden bei allmähligem Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt durch Umlagerung in ein Methylbetaein der Cinchomeronsäure übergeführt. Mit dieser Umlagerung steht die Constitutionsbestimmung der Apophyllensäure in Zusammenhang. Kirpal giebt den Weg an, auf dem dies gelingen würde.

**C. Neuberg** (Berlin) spricht über die

#### Synthese gepaarter Glucuronsäuren,

die ihm durch Einwirkung von Triacetyl-bromglucuronsäurelacton auf Kaliumalkoholate resp. Phenolate gelang. So wurden Säuren erhalten, die mit der natürlichen Euxanthinsäure und Phenolglucuronsäure identisch sind. Das Verhalten zu den Enzymen ergab, dass die gepaarten Glucuronsäuren als  $\beta$ -Glucoside zu bezeichnen sind, da sie beständig gegen Maltase sind, durch Emulsin aber zerlegt werden. In physiologischer Beziehung beanspruchen die gepaarten Glucuronsäuren ein besonderes Interesse durch die Verwandlung der d-Glucuronsäure in L-Xylose, die Neuberg durch Fäulnissbakterien erreicht hat, wodurch das Problem der Verwandlung von Zuckern der d-Reihe in solche der L-Reihe gelöst ist.

**C. Liebermann** (Berlin)

hat im Hinblick auf die theoretische Wichtigkeit, welche die Frage der Existenz zweier Alloformen der Zimmtsäure — der von ihm entdeckten Allo- und Isozimmtsäure — besitzt, neue Versuche gemacht, um die von ihm in den Spaltformen der Cocaneben-alkaloide seiner Zeit aufgefundene

#### Isozimmtsäure,

an deren Stelle immer nur Allozimmtsäure beobachtet wurde, wieder zu erhalten. Anstoss

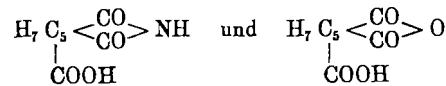
hierzu gab eine Arbeit von Michael, in welcher derselbe Iso- neben Allosäure erhalten und beide durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Methylalkohol getrennt haben will. Liebermann hat so grosse Mengen frischer Cospaltsäuren verarbeitet, welche sehr reich an Allozimmtsäure waren, deren Trennungsmethode er genauer beschreibt. Neben der Allosäure erhielt er zwar auch beträchtliche Mengen der Säure, deren Baryumsalz in Methylalkohol ebenso löslich war, wie das der Isosäure Michaels, und aus dem dann ölige nur schwer erstarrende Säuren erhalten wurden. Er konnte aber ohne Umkrystallisiren aus Ligroin keine ausgebildeten Krystalle — das einzige Kriterium für eine Isosäure — erhalten. Er hält daher diese niedriger schmelzenden Säuren für unreinigte Allosäuren, die er beim Umkrystallisiren aus Ligroin leicht daraus darstellen konnte.

Die modifizierten Eigenschaften — niedriger Schmelzpunkt, leichte Löslichkeit der Baryumsalze — sieht Liebermann als durch unreinigende Nebensäuren hervorgerufen an. Er ist der Ansicht, dass Michael's Isozimmtsäure wohl auch nichts Anderes ist, als unreine Allozimmtsäure, deren Eigenschaften durch Verunreinigungen modifizirt seien, welche sich bei der Resubstitution der Bromzimmtsäure in kleinen Mengen mitgebildet haben. Durch seine Versuche betrachtet Liebermann die Frage nach der Existenz der Isozimmtsäure in den Spalt-säuren der Cocaalkaloide nicht als beseitigt; sein Versuch zeigt nur, dass diese Säure auch diesmal nicht fassbar war. Die Versuche sollen in anderer Richtung fortgesetzt werden.

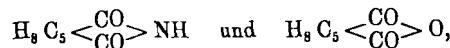
#### W. Küster:

#### Die Constitution der Hämatinsäuren.

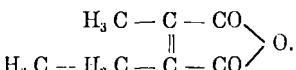
Das Hämatin geht durch Oxydation in eisessigsaurer Lösung mit Chromaten in die Hämatinsäuren  $C_8H_9O_4N$  und  $C_8H_8O_5$  über, welche als partielles Imid und als partielles Anhydrid einer dreibasischen Hämatinsäure  $C_8H_{10}O_6$  aufzufassen und demnach folgendermaßen zu formuliren sind:



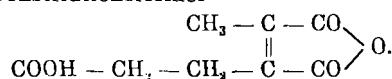
Beide Säuren spalten bei der Destillation unter Atmosphärendruck  $\text{CO}_2$  ab und gehen dabei in ein Imid resp. Anhydrid über, entsprechend



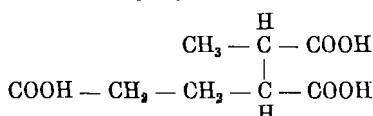
welch letzteres sich als identisch mit einem Methyläthylmaleinsäureanhydrid erwies



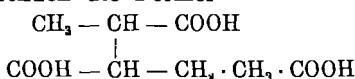
Für das partielle Anhydrid ergab sich die Constitutionsformel



Bei der Reduction wurden 2 Säuren  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  erhalten, welche für stereoisomer und optisch inaktiv angesprochen werden, von denen der schwerer löslichen und bei 175 bis  $176^{\circ}$  schmelzenden die Formel



und der leichter löslichen, bei 140—141° schmelzenden die Formel



zugesprochen wird.

Die erstere bildet sich ausschliesslich bei der Verseifung des aus dem Imid der dreibasischen Hämatinsäure durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhaltenen gesättigten Imids  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  und geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die leichter lösliche Säure über. Aus der Constitution der Hämatinsäuren ergibt sich für die Hälfte der Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Hämatins eine Anordnung, welche mit dem Resultat Nencki's in bester Übereinstimmung steht.

#### Panzer (Wien):

#### Über den Einfluss des Lichtes auf die Oxydation von Arsen an feuchter Luft.

Panzer berichtet über die Einwirkung des Lichtes auf Arsenpiegel, welche im Sonnenlicht mit der Zeit verschwinden, bei Gegenwart von feuchter Luft. Waren die Arsenpiegel in Glasröhren mit trockenem Wasserstoff oder mit über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Luft eingeschlossen, so konnte die Belichtung  $\frac{1}{2}$  Jahr fortgesetzt werden, ohne dass das Arsen oxydiert wurde. Es handelt sich dabei um eine Oxydation zu arseniger Säure, so dass bei dem „Verschwinden“ der Arsenpiegel ein feiner weißer Belag zurückbleibt. Bei einigen wurde auch ein feiner grauer Rückstand beobachtet, herrührend vielleicht von amorphem Arsen, das angeblich gegen feuchte Luft widerstandsfähig ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Dr. H. Meyer spricht über

#### Die Darstellung von Säurenitrilen.

Die Überführung der Säureamide in Nitrile verläuft mit Thionylchlorid nach folgender

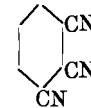
Gleichung:



Nicht nur Monocarbonsäuren lassen sich nach diesem Verfahren in Nitrile überführen, sondern es lassen sich auch Phtalonitrit



und Hemimelithsäurenitril

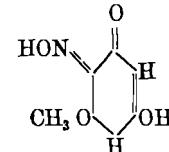


nach diesem Verfahren erhalten. Versuche mit den entsprechenden Pyridincarbonsäuren führten zur Darstellung der Nitrile von Picolinäsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Cholinäsäure und Cinchoninsäure.

Pollak (Wien) spricht über

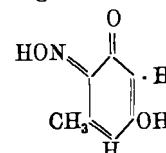
#### Die Nitrosirung mehrwertiger Phenole.

Pollak zeigt, dass bei der partiellen Nitrosirung des Phloroglucinmonomethyläthers die zuerst eintretende Isonitrosogruppe in Para-Stellung zu einem Hydroxylrest und in Ortho-Stellung zu einem zweiten tritt, nicht aber zwischen die beiden. Es ergibt sich also die Formel



wobei die Stellung des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe nicht fixirt ist.

Die Versuche Heinrich's, welcher für das Mononitrosoderivat des Orcinmonomethyläthers die Constitution eines Orthochinonoxims nachwies, gestatten für das Mononitrosorcin auch die dem Mononitrosophloroglucinmonomethyläther analoge Formulirung. Dem Mononitrosoderivat des Orcinmonomethyläthers kommt folgende Formel zu,



die bereits Heinrich aufgestellt, aber aus theoretischen Bedenken wieder bei Seite gelassen hat. Die partielle Nitrosirung scheint analog zu verlaufen, wie die des Phloroglucinmonomethyläthers, und ist die dort beobachtete Reihenfolge allgemein gültig.

Zd. H. Skraup (Graz) bespricht

#### die dem Cinchonin isomeren Basen,

welche aus diesem Alkaloid bei Einwirkung concentrirter Mineralsäuren entstehen. Sie

gehen so leicht in einander und in das Cinchonin über, dass wesentliche Unterschiede in der Constitution ausgeschlossen werden können. In der natürlichen Reihenfolge, in der die Basen aus dem Cinchonin entstehen, d. i. Cinchonin,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Isocinchonin und Allocinchonin zeigt sich ein eigenthümlicher Wechsel der physikalischen und chemischen Eigenschaften bezüglich Drehungsvermögen, Löslichkeit und Nachweisbarkeit von Hydroxyl und Vinyl und bezüglich der Ketonatur der beim Erhitzen der sauren Sulfate entstehenden Basen. Beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin lässt sich zum Unterschied von den Endgliedern obiger Reihe die Hydroxylgruppe gar nicht, die Vinylgruppe nur relativ schwierig nachweisen und die Umlagerungsbasen, die nach der Pasteur'schen Reaction entstehen, reagiren nicht als Ketone. Man ist aus verschiedenen Gründen berechtigt, in diesen zwei Fällen eine gegenseitige sterische Behinderung von Hydroxyl und Vinyl anzunehmen, welche stereochemisch auch erklärbar ist. Sollte im Allocinchonin nicht nur die Vinylgruppe, sondern auch die Hydroxylgruppe stereochemisch behindert sein, dann wären die üblichen stereochemischen Theorien zur Erklärung all dieser Isomerien nicht ausreichend.

#### R. Weinland (München):

##### Ueber die Anlagerung von Krystallfluorwasserstoff an saure Oxalate und an saures Ammontartrat.

Im Verein mit Stitte hat der Vortragende gefunden, dass sich Fluorwasserstoff auch an saure Oxalate und an saure Ammontartrate addirt und zwar an 1 Mol. Monokalium-, Rubidium- oder Ammoniumoxalat resp. Ammontartrat 1 Mol. HF. Es zeigte sich, dass dieser Fluorwasserstoff bei den verschiedenen Elementen der 4. 5. 6. Gruppe sich an die Alkalialze der Säuren anlagert, während bei den Säuren der Elemente der höheren Gruppen Sauerstoff durch Fluor ersetzt wird.

Ihrem Verhalten nach sind die fluorwasserstoffhaltigen Salze den Krystallwasser- verbindungen analog. Da aber Fluorwasserstoff eine Säure ist und man neuerdings zahlreiche sauerstoffhaltige Verbindungen mit basischen Eigenschaften entdeckt hat, kann man sie auch als Oxoniumsalze betrachten.

#### Wenzel (Wien):

##### Versuche zur Darstellung des Pentoxybenzols.

Der durch Reduction des Strychninsäure-diäthyläthers erhaltene salzaure Triamido-resorcindiäthyläther liefert beim Kochen mit Wasser entsprechend der Weide'schen Phloroglucinsynthese den Pentoxybenzoldiäthyl-

äther. Derselbe wurde acetylirt und schliesslich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Pentoxybenzol übergeführt. Letzteres ist sehr veränderlich und konnte bisher nur aus concentrirter Jodwasserstoffsäure in farblosen Krystallen erhalten werden.

#### O. Neubauer (Basel):

##### Ueber das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Osmiumtetroxyd.

Neubauer hat zahlreiche organische Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Osmiumtetroxyd untersucht, welches bekanntlich nur die oleinhaltigen Fette, nicht aber reines Palmitin und Stearin schwärzt. Es ergab sich, dass alle ungesättigten Säuren mit diesem Reagens Schwarzfärbung geben, während die gesättigten unverändert bleiben. Einige gesättigte Ketosäuren bilden nur eine scheinbare Ausnahme, da man diesen auch aus anderen Gründen eine tautomere Enolformel mit doppelter Bindung zuschreiben kann. Auch die ungesättigten Alkohole, Aldehyde und Ketone schwärzen Osmiumtetroxyd, die gesättigten dagegen gar nicht oder erst nach längerer Zeit. Es ist somit Osmiumtetroxyd ein Reagens auf Substanzen mit doppelter und dreifacher Bindung.

Benzol, Phtalsäure, vollständig hydrirte Benzolderivate und die Kamphorarten schwärzen Osmiumtetroxyd nicht, während sich die unvollständig hydrirten Benzolabkömmlinge und die Terpene wie ungesättigte Substanzen verhalten. Ausführlichere Mittheilungen werden in den „Berichten“ erscheinen.

#### Wegscheider (Wien):

##### Ueber die Veresterung asymmetrischer Dicarbonsäuren.

Wegscheider hat gefunden, dass bei mehreren asymmetrischen Dicarbonsäuren bei Anwendung verschiedener Veresterungsmethoden nicht immer dieselbe Estersäure entsteht, dass also der Einfluss der Constitution nicht für alle Veresterungsmethoden derselbe ist, daher nicht immer mit der negativirenden Wirkung zusammenhängt. Brühl's Annahme, dass das stärkere Carboxyl auch immer das reactionsfähigere ist, gilt daher nicht allgemein; ausser der negativirenden Wirkung der Substituenten kommt noch die sterische in Betracht.

Wegscheider theilt auf Grund seiner Untersuchung die asymmetrischen Säuren in zwei Klassen ein,

1) solche, bei denen das stärkere Carboxyl das mit HCl schwerer esterificirbare ist (sterische Hinderung),

2) in solche, bei denen das stärkere Carboxyl das mit Salzsäure leichter esterifi-

cirbare ist, die also keine sterische Hindernisse erkennen lassen.

Von der 1. Klasse (Typus Hemipinsäure) wurden untersucht: Hemipinsäure, Nitro-, Brom- und Oxyterephthalsäure, 3-Nitrophthaltsäure, Phenylbernsteinsäure. Von der 2. Klasse (Typus Kamphorsäure) Kamphorsäure, 4-Oxyphthaltsäure. Einige Unregelmässigkeiten, auf die Vortragender hinweist, zeigen, dass außer den negativirenden und sterischen Wirkungen noch andere auftreten.

#### Wegscheider (Wien):

#### Ueber die Veresterung asymmetrischer Sulfon-säuren und Sulfocarbonsäuren.

Bei Säuren, welche Carboxyl neben einer Sulfogruppe enthalten, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der sauren Gruppe bei der Veresterung nicht wesentlich von dem übrigen Theil des Moleküls ab, da bei den Sulfocarbonsäuren die sauren Gruppen selbst ungleich sind. Die Umsetzung zwischen Carbonsäure und Alkohol führt zum Gleichgewicht, wenn ca.  $\frac{2}{3}$  der Säure verestert ist. Die Constante der Veresterungsgeschwindigkeit ist erheblich grösser als die der Verseifungsgeschwindigkeit. Die Sulfosäuren bilden hingegen keine nennenswerthen Mengen von Ester, die leicht durch Alkohol verseift werden. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Carbonsäure in Wasser ist gering, hingegen werden die Sulfosäureester durch reines Wasser leicht verseift. Dieses verschiedene Verhalten der Sulfo- und Carboxylgruppe spielt bei der Veresterung der Sulfocarbonsäuren die Hauptrolle; so zeigen m- und p-Sulfobenzoësäure und o-Nitroparsulfobenzoësäure übereinstimmendes Verhalten.

#### J. Wagner (Leipzig):

#### Zur Isomerie der Cyanverbindungen.

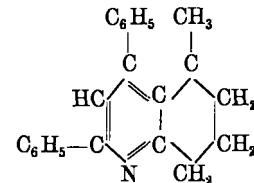
Wagner betrachtet die Molekülverbindungen, die bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Cyansilber und die Cyanide anderer Schwermetalle entstehen, als die Ester der Cyanwasserstoffsäure. Um diese Ansicht zu prüfen, hat er Cyansilber dargestellt, einmal durch Zersetzen von Kaliumsilbercyanid mit verdünnter Schwefelsäure, und das andere Mal durch Fällen von Kaliumsilbercyanid mit Silbernitrat. Die beiden so erhaltenen Cyanide sind verschieden, das Molekulargewicht des ersten liegt um 134, das des zweiten um 268. Die Bestimmungen sind durch Siedepunktsbeobachtungen in Pyridinlösung ausgeführt worden. Auch die Löslichkeiten der beiden Stoffe in Wasser sind verschieden. Wahrscheinlich ist noch ein drittes Cyansilber darstellbar.

#### Stobbe (Leipzig):

#### Die semicyklischen 1-5-Diketone und deren Verwendung zur Darstellung polycyclischer Verbindungen.

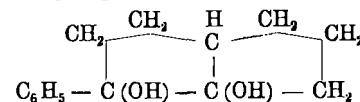
Durch Anlagerung von Ringketonen an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone erhält man semicyklische 1-5-Diketone (Ber. (1902), 35, 1446). Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle cyklischen Ketone, in denen ein Methylen dem Carbonyl benachbart ist, diese Reaction liefern, wofür Stobbe mehrere Beispiele anführt. Diese semicyklischen 1-5-Diketone sind sehr reactionsfähig und eignen sich sehr gut zur Darstellung verschiedener polycyclischer Verbindungen.

1. Beim Kochen ihrer wasserfreien Lösungen mit salzaurem Hydroxylamin oder beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Lösungen ihrer Monoxime entstehen stickstoffhaltige Basen. — Vortragender verbreitet sich über verschiedene polycyclische Verbindungen, die nach obiger Reaction erhalten wurden, und hebt besonders das Chinolinderivat



hervor, das einen hydrierten Benzolkern enthält und das somit als der erste Repräsentant einer Gruppe von Verbindungen anzusehen ist, die man bisher auf keinem anderen Wege darzustellen vermochte.

2. Die Reduction der semicyklischen 1-5-Diketone führt nicht zu den entsprechenden disecundären Alkoholen, sondern man erhält direct ein ditertiäres Glycol des Diphenylbiscyclopentans,



also ein Derivat eines Kohlenwasserstoffes, den man als das hydrierte Naphtalin der Pentamethylenreihe ansprechen darf.

#### Ladenburg (Breslau):

#### Ueber Ozon.

Ladenburg bespricht zunächst zusammenfassend seine Arbeiten über das Ozon. Er beschreibt dann das von ihm eingeschlagene Verfahren zur Gewinnung geringer Mengen reinen Ozons, beruhend auf der Behandlung von ozonisirter Luft mit flüssiger Luft und partielle Verdunstenlassen. Das nahezu reine Ozon, das man auf diese Weise erhält, stellt eine schwarzblaue undurchsichtige Flüssigkeit dar.

Es handelte sich nun um die Bestimmung des Molekulargewichts. Es wurde zunächst die Ausströmungsgeschwindigkeit ermittelt und für diese der Werth 1,3698 bezogen auf Sauerstoffgas = 1 erhalten. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des Ozons zu 43,8, welcher Werth durch Anbringung einer Correctur, berücksichtigend die prozentuelle Menge des Ozons in dem Gemisch, auf nahe 48 gebracht wurde.

Einfacher und sicherer lässt sich die Dichte auf folgende Weise bestimmen. Zwei gleiche Volumina Sauerstoff und ozonisirter Luft wurden bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gewogen. Bezeichnet D die Gewichtsdifferenz, g das Gewicht des Ozons und n die Zahl der Sauerstoffatome im Ozongemisch, so gilt die Gleichung

$$\frac{D}{g} = \frac{n-2}{n} \quad \dots \quad 1)$$

Eine zweite Gleichung zwischen g und n erhält man durch Bestimmung des Ozons (durch Ansaugen von Terpentinöl in das Kölbchen, welches das Ozongemisch enthält). Bezeichnet v das Volumen des Ozons, welches der Versuch ergiebt, und s das specifische Gewicht des Sauerstoffs bei der Temperatur und dem Druck, unter denen der Versuch ausgeführt wurde, so gilt

$$\frac{g}{v} = s \frac{n}{2} \quad \dots \quad 2)$$

n kann aus diesen Gleichungen leicht bestimmt werden und ergiebt sich als Mittel aus 5 Versuchen das Molekulargewicht zu 47,78.

Da sich nach der eben erwähnten Methode unbekannte Mengen von Ozon leicht bestimmen lassen, benutzte Ladenburg dieselbe, um die verschiedenen Titrationsmethoden für Ozon zu controliren. Schliesslich verweist Ladenburg auf seine diesbezüglichen späteren Publicationen.

**Meyerhoffer (Berlin):**

**Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits.**

Man versteht unter einem tetragenen Doppelsalz eine 4 Radicale enthaltende Molekülverbindung wie den Kainit



im Gegensatz zu den trigenen, z. B. Carnallit  
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Kainit ist aufzufassen als das Doppelsalz eines reciproken Salzpaars  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl}$ . Ein solches Salzpaar bildet 2 oder 3 gesättigte Lösungen, für welche Meyerhoffer den Namen „Bodenkörperlösungen“ vorschlägt. In diesem Falle haben wir 2 Bodenkörperlösungen, die stets existiren:

1.  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4,$
2.  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + \text{MgCl}_2,$

während

3.  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl}$

nur innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes zu existiren braucht. Daraus folgt, dass ein tetragenes Doppelsalz 2 oder 3 Bildungstemperaturen besitzt, während ein trigenes nur eine solche hat. Beim Kainit existiren bloss 2, nämlich  $77^\circ$  und  $86^\circ$ , von denen die erstere nicht ganz scharf bestimmt ist. Die coexistirenden Phasen sind bei  $77^\circ$  Kainit, Carnallit,  $\text{KCl}$  und Kieserit, bei  $86^\circ$  Kainit, Langbeinit,  $\text{KCl}$  und  $\text{MgSO}_4$ .

Meyerhoffer bespricht nun die Schreibweisen des Kainits, den er, wie gesagt, als  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  auffasst. Er wendet sich gegen die Schreibweise  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , weil  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ . niemals mit Kainit coexistiren kann, wie dies aus der Polytherme des Kainits und den Untersuchungen von van't Hoff und Meyerhoffer hervorgeht.

Meyerhoffer bespricht die technischen Anwendungen des Kainits. Die Umwandlung des Kainits bei  $86^\circ$  ist schon längst bekannt und industriell verwerthet worden, nur hat man ihren wahren Charakter nicht erkannt. Desgleichen liegt dem Verfahren der Ascherslebener Werke, Kainit mit concentrirter  $\text{MgCl}_2$ -Lauge zu kochen, wodurch derselbe in  $\text{KCl}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zerfällt, eine nunmehr verständliche Phasencoexistenz zu Grunde. Dasselbe gilt von den D.R.P. 10 701 und 12 875 und einer Reihe anderer Verfahren, in die nunmehr die Kenntniss der Kainit-Polytherme eine tiefere Einsicht gestattet.

Auch in patentrechtlicher Beziehung haben diese Untersuchungen Interesse, indem sie gestatten, schärfer als bisher die Neuheit eines auf Kainit bezüglichen Verfahrens zu prüfen. Bei dieser Gelegenheit empfiehlt Verfasser den Patentbehörden eine grössere Berücksichtigung und Verwerthung der Phasenlehre.

Meyerhoffer wendet sich schliesslich zu einigen geologischen Fragen. Die Existenz des Hartsalzes (einer Mischung von  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$ ) scheint darauf hinzuweisen, dass während der Bildung der Stassfurter Salzlager eine sehr hohe Temperatur ( $über 77^\circ$ ) geherrscht habe. Meyerhoffer bespricht die bisherigen Anschauungen der Hartsalzbildung, die mit den Gleichgewichtsgesetzen in einem Widerspruch steht, und erhofft die Lösung dieser Frage aus weiteren Forschungen.

G.

**Abtheilung für angewandte Chemie,  
Agriculturchemie und Nahrungsmittel-  
untersuchung.**

Weiter hielt einen Vortrag Docent Dr. **A. Jolles** (Wien)

**Ein Beitrag zur Milchuntersuchung.**

Jolles fand, dass die Menge des Stickstoffs, der nach Entfernung des Caseins in der Milch verbleibt, ein constanter ist und somit geeigneter erscheint, auf Veränderungen der Milch hinzuweisen. Die nach Entfernung des Caseins in der Milch verbleibenden N-haltigen Bestandtheile sind hauptsächlich Lactalbumin und Globulin und geringe Mengen anderer Substanzen, welche den sog. Extractivstickstoff bilden. Nach früheren Untersuchungen von Jolles ist nachgewiesen, dass jeder Eiweisskörper einen constanten Antheil seines Stickstoffs nach erfolgter Oxydation mit Permanganat in schwach saurer Lösung mittels Bromlauge entwickelt, der in einem Azotometer gasvolumetrisch bestimmbar ist. Demgemäß geben Lactalbumin und Globulin einen constanten gasvolumetrisch bestimmmbaren Stickstoff. In Übereinstimmung mit allen untersuchten Körpern dürften die anderen Substanzen, die sog. Extractivstoffe, über die wir in dieser Hinsicht nicht orientirt sind, bei gleichen Verfahren das gleiche Resultat geben. Bei dem vorgeschlagenen Verfahren handelt es sich nur darum, ob und in wie weit eine Milch vom normalen Typus abweicht, und um einen einfachen Nachweis dieser Abweichungen.

Jolles schlägt vor, 25 ccm Milch in ein 100 ccm-Kölbchen zu pipettiren, mit dem doppelten Volumen Wasser zu verdünnen und nach Erwärmung im Wasserbade auf 40° C. mit 5 ccm concentrirter Kalialaunlösung zu versetzen. Sobald flockige Coagulation eintritt, füllt man nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf. Nach erfolgter Filtration durch ein Faltenfilter werden von dem klaren Filtrat 20 ccm, entsprechend 5 ccm Milch, entnommen und in einem Becherglas von ca. 300 ccm Inhalt mit destillirtem Wasser auf ungefähr 250 ccm gebracht. Hierauf werden 30 ccm conc. Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit wird bis zum schwachen Kochen erhitzt. Aus einer Bürette wird nun Permanganatlösung (10 g pro Liter) cubikcentimeterweise unter stetigem Umrühren zufiessen gelassen.

Die Oxydation ist beendet, sobald die durch den letzten Permanganatzusatz erfolgte Abscheidung von Manganhyperoxyd bei 20 bis 25 Minuten währendem Kochen nicht mehr reducirt wird. Man hat dafür zu sorgen, dass das Volumen der Flüssigkeit nicht unter

50 ccm sinkt, und verdünnt daher, sobald die Flüssigkeit auf ca. 50 ccm eingedampft ist, mit destillirtem Wasser auf 200 ccm und setzt die Oxydation unter schwachem Kochen fort. Nach Beendigung der Oxydation, die mehrere Stunden dauert, wird auf ca. 25 ccm eingedampft. Der geringe Braunsteiniederschlag wird mit etwas Oxalsäure entfernt und die Flüssigkeit unter Kühlen vorsichtig neutralisiert.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung erfolgt in dem vom Vortragenden modifizirten Knop-Wagner'schen Azotometer. Bei Verwendung geronnener Milch kann man entweder eine schnell durchgeschüttelte und so gleich abgegossene Probe wägen oder die beiläufigen Mengen auf einmal in den Messkolben giessen und aus einer Bürette dest. Wasser bis zur Marke des Messkolbens nachfliessen lassen. Die Differenz zwischen dem Inhalte des Kolbens und der nachgegossenen Wassermenge ist das Volumen, auf welches die Analyse zu berechnen ist.

Jolles hat eine Anzahl unzweifelhaft echter und normaler Milchproben untersucht, und für den volumetrischen Rest-N, berechnet für je 5 ccm Milch, folgende Zahlen gefunden: 3,22 mg N bis 3,85 mg N oder in ccm N berechnet bei 0° und 760 mm B., 2,6 ccm N bis 3,1 ccm N. Man ersieht aus diesen Zahlen, dass normale Milch nur innerhalb geringer Grenzen schwankt. Die genaue Feststellung der zulässigen Grenzen bezüglich dieser Zahlenangaben kann nur auf Grund eines grösseren Analysematerials vorgenommen werden. Im Verein mit den üblichen Untersuchungsmethoden liefert die von Jolles beschriebene Zahlen, welche für die Beurtheilung der Milch mitbenutzt werden können.

**Prof. Dr. Neumann-Wender** (Czernowitz) spricht über:

**Das Amylometer.**

Der Vortragende demonstriert einen Apparat zur raschen Bestimmung des Stärkegehaltes in Presshefe. Da die Presshefe nach den neuesten Entscheidungen des Reichsgerichtes den Bestimmungen des Lebensmittelgesetzes unterliegt und auch nach den in Österreich geltenden Bestimmungen als Nahrungsmittel bezeichnet werden muss, ist eine einfache und rasch auszuführende Methode zur Untersuchung der Hefe, die auch in der Hand des Laien brauchbare Resultate liefert, Voraussetzung für eine wirksame Controle. Die Wichtigkeit einer solchen ergiebt sich daraus, dass der Vortragende Hefeproben untersucht hat, welche 50—60 Proc. an Kartoffelmehl zugesetzt enthielten, was eine

ganz bedeutende materielle Schädigung der Consumenten zur Folge hat. Der von Neumann-Wender construirte Apparat, den er Amylometer nennt, gestattet nun eine sehr rasche und hinlänglich genaue Bestimmung des Stärkegehaltes in der Hefe. Das Amylometer besteht aus einer kleinen Handcentrifuge mit 2 Metallhülsen, in welche die Amylometerröhrchen, d. s. Sedimentirgläschchen, die an einem Ende ausgezogen und mit einer Scala versehen sind, eingesetzt werden. Die Röhren sind so calibrirt, dass sie eine directe Ablesung des Stärkegehaltes in Prozenten gestatten u. z. bezogen auf Kartoffelstärke mit 20 Proc. Wasser. Zur Ausführung der Bestimmung werden 1—2 g Hefe (Durchschnittsprobe) abgewogen, in einem Mischcylinder mit 10 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Jodlösung versetzt, gut durchgerührt und mittels eines Glasstabes gleichmässig vermischt. Nach erfolgtem Durchschütteln bringt man die Mischung in das Amylometerröhrchen, spült die Mischeprouvette mit 5 ccm Wasser nach und centrifugirt nun gleichmässig 3 Minuten. Dann hebt man das Amylometerröhrchen aus der Hülse und liest die schwarzblaue Jodstärkeschicht, die sich von der gelblichen Hefe sehr gut abhebt, ab.

Prof. Dr. Möhlau (Dresden) spricht:

#### Ueber colloidalen Indigo.

Möhlau hat gelegentlich einer Indigoanalyse den Indigo aus einer Küpe durch Oxydation gefällt. Als er mit destillirtem Wasser wusch, bemerkte Vortragender, dass sich das Filtrat deutlich blau färbte, trotzdem unzweifelhaft vollständig oxydiert worden war. Die auftretende Blaufärbung, welche bei mehrmaliger Wiederholung der Versuche immer wieder auftrat, rührte jedenfalls von colloidalem Indigo her. Die Bläuung war auch bei Anwendung von reinem synthetisch dargestellten Indigo deutlich wahrnehmbar, doch war die dabei erhaltene Menge colloidalen Indigos sehr gering. Die Menge an colloidalem Indigo wurde erheblich vermehrt, wenn man zur Indigoküpe Paal'sche Lysalbinsäure zusetzte, u. z. in Form des Natriumsalzes, und Luft einleitete. Verfasser wies eine auf diese Weise hergestellte Probe colloidalen Indigos vor, welchen er bis zu 50 Proc. erhalten konnte. Aus einer colloidalen Lösung wird der Indigo durch Elektrolyte mit Ausnahme der Alkalien gefällt. Das beobachtete Verhalten des Indigo könnte für die Praxis event. in der Weise ausgenutzt werden, dass man behufs Anfärben eines Stoffes denselben mit einer derartigen colloidalen Indigolösung durchtränkt und den

Indigo mittelst verdünnter Schwefelsäure niederschlägt.

Dritte Sitzung am 24. September 1902, 3 Uhr. Vorsitzender Prof. H. Fresenius (Wiesbaden).

Dr. Sipöcz:

#### Technik der Sprudelsalzgewinnung.

Nach mehr als 110-jähriger Functionirung musste das auf Benutzung der Eigenwärme der Sprudelquelle begründete Becher'sche Verdampfungsverfahren aus localen Gründen aufgegeben werden, und da die inzwischen eingeführte, mit Kohlenfeuerung betriebene Verdampfung des Sprudelwassers in Pfannen den Anforderungen des Absatzes nicht mehr genügt hatte, wurde Dr. Adolph Frank in Charlottenburg mit der Einrichtung einer Verdampfanlage betraut. Dr. Frank's sehr leistungsfähige, i. J. 1879 in Betrieb gesetzte Verdampfanlage wurde mit von 2 Kesseln geliefertem directem Dampf betrieben und bestand aus einem Entsinterungsapparat zur continuirlichen Ausscheidung der Erdcarbonate, aus 2 Vorverdampf-, sowie 2 Fertigkochpfannen, mit einer Verdampffähigkeit von 25 Liter Sprudelwasser in der Minute. Die i. J. 1880 veröffentlichte Analyse Harnack's gab die Veranlassung zur Abhaltung einer Sachverständigen-Commission bezüglich der Gewinnung des Karlsbader Salzes, und deren Mitglieder, die Herren: Prof. E. Ludwig, Dr. A. Frank, Dr. J. Hoffmann und Dr. Pilz hatten dem Stadtrathe von Karlsbad vorgeschlagen, das bis dahin allein verfertigte krystallisierte Sprudelsalz nach der durch Ragsky (1862) ermittelten Zusammensetzung herzustellen und außerdem noch ein neues, sämmtliche wasserlöslichen Bestandtheile des Sprudelwassers enthaltendes und mit Kohlensäure der Sprudelquellen gesättigtes Quellenproduct in den Handel zu bringen. Nach der von Prof. E. Ludwig (1881) angegebenen Methode wird zur Gewinnung des neuen pulverförmigen Sprudelsalzes das von den Erdcarbonaten befreite Sprudelwasser zur Trockne verdampft und die noch etwas Wasser enthaltende Salzmasse behufs Wiederersetzung des beim Verdampfen des Sprudelwassers zersetzen Bicarbonats des Natriums mit der bei den Sprudelquellen entströmenden Kohlensäure gesättigt. Die technische Einrichtung für die Gewinnung des pulverförmigen Sprudelsalzes kam dem Vortragenden zu, und wurde das Trockenverdampfen zuerst in Schalen vorgenommen, welche nur an der Bodenfläche durch Dampf erwärmt waren; es wird z. Z. mit einem automatisch arbeitenden, mit

Dampf geheizten, rotirenden Cylinder ausgeführt. Die Gewinnung der Kohlensäure für die Sättigung des Salzes erfolgt durch einen das leichte Abfliessen des Thermalwassers gestattenden Trennungsapparat in der Sprudelhalle, wo auch das Bicarbonisiren stattfindet.

Nachdem die mittlerweile auf 45 Liter minütliche Verdampffähigkeit gebrachte, jedoch nur die einmalige Ausnützung des von den Dampfkesseln entnommenen Dampfes gestattende Dr. Frank'sche Verdampfanlage den Bedarf nur noch schwer decken konnte, wurde 1898 zu der die mehrfache Ausnützung der Dampfwärme gestattenden Vacuumverdampfung übergegangen. Die neue Vacuumverdampfanlage mit der entsprechenden Zahl Entstörungsapparate gestattet die Verdampfung von 100 Liter Sprudelwasser in der Minute, wodurch jetzt täglich 600 kg Sprudelsalz fertig gestellt werden können.

Der Absatz des Jahres 1901 war 76000 kg.

Vierte Sitzung am 25. September 1902, 3 Uhr Nachmittags. Vorsitzender: Prof. Dr. R. Przibram (Czernowitz).

Dr. P. Süß, Assistent am Hygienischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden, spricht über:

**Die Prüfung des Beeren- und Kernobstes auf Salicylsäuregehalt.**

Der Vortragende beschäftigte sich mit der Frage, ob Salicylsäure, deren Vorkommen in den Erdbeeren von Truchon, Martin, Claude, Portes und Desmoulière nachgewiesen wurde, tatsächlich ein integrierender Bestandtheil der Erdbeeren ist und ob auch Säfte von anderen Beeren und Kernobst eine salicylsäureartige Substanz enthalten. Zum Nachweis der Salicylsäure konnte für Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle nur das Ausschüttelverfahren verwendet werden, weil das Destillationsverfahren und die verbesserte Pellet de Grebert'sche Methode umständlich und zu empfindlich sind.

Süss verfährt beim Ausschüttelverfahren folgenderweise: Die ätherische Ausschüttelung der zu prüfenden Flüssigkeit wird mit 2 ccm Wasser versetzt. Der Äther-Petroläther wird in einem Porzellanschälchen von 10 ccm Durchmesser unter Umrühren der Mischung vorsichtig am Wasserbade abgedampft und der auf dem zurückbleibenden Wasser schwimmende, meist gelbliche ölige Rückstand noch 20 bis 25 Secunden digerirt. Der Verlust an Salicylsäure beim Eindampfen ist nach Versuchen des Vortragenden so gering, dass das Resultat der Untersuchung nicht beeinträchtigt wird. Zur wässrigeren, rasch

abgekühlten Digestion werden nun 1 bis 2 Tropfen einer 0,5-proc. Eisenchloridlösung vom Rande des Schälchens zufiessen gelassen. In vom Vortragenden selbstbereitetem Erdbeersaft, Erdbeersyrup und Erdbeerwein trat bei Behandlung dieser Producte nach der beschriebenen Methode, nach dem Versetzen mit Eisenchloridlösung, sogleich die Bildung einer violetten Zone ein. Um sicher zu stellen, ob es sich wirklich um Salicylsäure handelt, hat Süß die wässrige Digestion einer entsprechend behandelten grösseren Partie Erdbeersaftes weiter geprüft. Dieselbe gab die Eisenchloridreaction, sowie die Reaction mit Millon'schem Reagens und lieferte beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine Nadeln, die sich mit violetter Farbe in Eisenchloridlösung lösten. Bei Sublimation des Verdampfungsrückstandes resultirte ein weisses Sublimat, das ebenfalls die Eisenchloridreaction zeigte. Auch das Destillationsproduct frischer Erdbeeren gab die Salicylsäurereaction. Vortragender hat in 1 l Erdbeeren, er untersuchte Weinbergserdbeeren, Ananaserdbeeren und Walderdbeeren aus der Umgebung Dresdens, 2 bis 3 mg Salicylsäure colorimetrisch nachgewiesen. Süß betrachtet nach dem Gesagten die Salicylsäure als integrierenden Bestandtheil der Erdbeeren. In den Presssäften und den entsprechenden Weinen der Johannisbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Kirschen, Pfauen, Reineclauden, Äpfel und Birnen war ein natürlicher Gehalt an Salicylsäure nicht nachweisbar und ist, falls in aus diesen Obstgattungen hergestellten Producten Salicylsäure aufgefunden wird, ein Zusatz von solcher anzunehmen.

Als zweiter Vortragender spricht Dr. J. Langer (Prag):

**Zur Beurtheilung des Honigs mittels der in ihm nachweisbaren Fermente.**

Vortragender sagt, dass zur Unterscheidung exact dargestellter Kunsthonige von echten Bienenhonigen die chemischen Methoden nicht ausreichen und dass dazu das Studium der Physiologie des Honigs beitragen müsse. Langer bezeichnet als Characteristicum aller von den Bienen eingetragenen und im Wabenbau deponirten Süsstoffe die Gegenwart eines invertirenden und diabetischen Fermentes, das aus den Speicheldrüsen der Bienen stammt. Diese durch Alkohol fällbaren Substanzen, die übrigens schon von Planta und Erlenmeyer nachgewiesen wurden, unterzog Langer einer eingehenden Untersuchung und studirte ihre quantitativen invertirenden Wirkungen, indem er nach Ausfällen und Zuckerfreimachen die Filterrückstände mehrerer Sorten auf polarisirte

Rohrzuckerlösungen einwirken liess. Langer fand, dass sich die Aktivität der echten Honige innerhalb gewisser, als gleich zu bezeichnender Grenzen bewege. Gekochte Honige besitzen kein actives Ferment mehr. Zweifellos stamme ein Theil der Fermente aus dem Pflanzenreiche.

Langer gelang es, durch Immunisiren eines Kaninchens mit den Eiweisskörpern von Buchweizenhonig nach 5 Wochen ein Serum zu erhalten, das mit Buchweizenhonig einen dicken Niederschlag gab. Vielleicht ist es möglich, durch Immunisiren von Thieren mit den Eiweisskörpern von Akazien-, Lindenblüthen etc. zu specifischen Serums zu gelangen, die dann nur mit solchen Eiweisskörpern in den betreffenden Honigen specifische Niederschläge geben. Der Vortragende will später darüber berichten.

Als Letzter hielt sodann Prof. Dr. Neumann-Wender (Czernowitz) einen Vortrag

#### Über die Nomenclatur der Hefearbeit.

Da seit den grundlegenden Untersuchungen Pasteur's über die Gärung die zymotechnische Forschung ganz bedeutende Fortschritte zu verzeichnen hat, hält Vortragender die bestehende Nomenclatur für veraltet, erstattet eine Reihe von Vorschlägen zu einer einheitlichen Bezeichnung aller durch die Hefe während des Gährungsprozesses bewirkten Spaltungen und chemischen Umwandlungen und beantragt schliesslich nachstehende Resolution: „Die Abtheilung V der 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte erkennt die Notwendigkeit einer einheitlichen Nomenclatur der Gährungsarbeit und spricht den Wunsch aus, dass die Frage auf dem im nächsten Jahre tagenden Congresse für angewandte Chemie einer Berathung unterzogen werde.“ Diese Resolution wurde mit den Unterschriften der Theilnehmer der Versammlung an die Geschäftsführung des Congresses für angewandte Chemie geleitet.

Gl.

#### Abtheilung für Anatomie, Histologie, Embryologie und Physiologie.

Sitzung am 23. September 1902.  
Vorsitzender Prof. Röhmann (Breslau).

Rosemann (Greifswald) spricht über:

#### Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Milch.

Die Lösungen der Eiweisskörper zeigen bekanntlich eine so geringe Erniedrigung des Gefrierpunktes, dass zur Erklärung derselben bereits der stets vorhandene Gehalt der Eiweisskörper an Aschenbestandtheilen aus-

reicht. Diese Thatsache lässt sich einmal dadurch erklären, dass das Molekulargewicht der Eiweisskörper ein ausserordentlich grosses ist und man deshalb bei der geringen Concentration unserer gewöhnlichen Eiweisslösungen von vornherein eine minimale Erniedrigung des Gefrierpunktes durch das Eiweiss erwarten kann; andererseits kann man sich aber auch vorstellen, dass wenigstens gewisse Eiweisskörper sich überhaupt nicht in wirklicher Lösung befinden, dass sie nur im Zustande einer gewissen Quellung in dem Lösungsmittel vertheilt sind und so nur scheinbar den Eindruck einer wirklichen Lösung machen. Welche von beiden Erklärungen im speciellen Falle die zutreffende ist, hat Vortragender dadurch zu entscheiden versucht, dass er in der Eiweisslösung Salze zur Auflösung brachte, in der Voraussetzung, dass, wenn das Eiweiss nicht in wirklicher Lösung, sondern im Zustande einer Quellung in dem Wasser vertheilt ist, der neu aufgelöste Körper vielleicht nicht in das gequollene Eiweiss eindringen könnte, dass er sich nur in dem reinen Wasser löste, aber nicht in dem gequollenen Eiweiss. Alsdann würde also das gequollene Eiweiss einen Theil des vorhandenen Raumes für sich in Anspruch nehmen und in diesen Raum die neu gelöste Substanz nicht eindringen lassen.

Wenn man also etwa in 100 ccm einer Eiweisslösung eine bestimmte Menge Kochsalz auflösen würde, so würde dieses Kochsalz nicht wirklich auf einen Raum von 100 ccm sich vertheilen können, sondern nur auf einen kleineren Raum, der eben um soviel kleiner sein würde, als dem Volumen des gequollenen Eiweisses entspräche. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes müsste also grösser ausfallen, als wenn dieselbe Menge Kochsalz in 100 ccm destillirten Wassers gelöst werden würde, und aus dem Betrage, um welchen die Gefrierpunktserniedrigung beim Auflösen von Kochsalz in Eiweisslösung grösser wäre, als beim Auflösen in destillirtem Wasser, würde sich auch der Raum berechnen lassen, welchen das gequollene Eiweiss einnimmt.

Auf Grund dieser Überlegungen hat Vortragender Untersuchungen an Milch angestellt, da gerade vom Casein der Milch wohl am häufigsten behauptet worden ist, dass es nicht in wirklicher Lösung, sondern in gequollenem Zustande in der Milch vorhanden sei. Zur Auflösung in der Milch wurde Kochsalz benutzt. Eine Reihe von Versuchen wurden mit dem gewöhnlichen Beckmann'schen Apparat gemacht; später wurde ein Apparat benutzt, der nach den von Nernst und Abegg aufgestellten Prin-

cipien construirt war. Zu jedem Versuch wurden 125 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit verwandt. Das Volumen der untersuchten Flüssigkeiten wurde in der Weise bestimmt, dass mittels eines Sprengel-schen Pyknometers das specifische Gewicht der Flüssigkeit festgestellt und dann das Volumen aus dem Gewicht berechnet wurde.

Beim Auflösen von 1 g NaCl in Wasser wurden für 100 ccm Lösung folgende Werthe für die Gefrierpunkterniedrigung erhalten:

In 1-proc. Lösung . . . . .	0,593
- 2 - - - -	0,591
- 3 - - - -	0,588
- 4 - - - -	0,587
- 5 - - - -	0,591

Die allmähliche Abnahme der Werthe bei zunehmender Concentration erklärt sich natürlich durch die Abnahme der Dissociation; beim letzten Werth liegt wohl ein Beobachtungsfehler vor.

Beim Auflösen von Kochsalz in Kuhmilch ergaben sich folgende Gefrierpunkterniedrigungen durch 1 g NaCl in 100 ccm Lösung:

In 1-proc. Lösung . . . . .	0,634
- 2 - - - -	0,641
- 3 - - - -	0,645
- 4 - - - -	0,647
- 5 - - - -	0,663

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Auflösung von NaCl in Milch weist also tatsächlich constant einen höheren Werth auf, als bei Auflösung von NaCl in Wasser. Bei der Erklärung dieses Befundes muss man zunächst berücksichtigen, dass, abgesehen von Casein und Fett, die Milch eine complicirt zusammengesetzte Lösung von Milchzucker und verschiedenen Salzen darstellt. Vortragender hat daher NaCl in Milchfiltrat gelöst, wie es durch Filtriren von Milch unter Luftdruck durch Thonzellen erhalten wird. Ein solches Filtrat enthält kein Casein und Fett mehr, sondern nur noch das Albumin, den Milchzucker und die in der Milch gelösten Salze. Beim Auflösen von NaCl in diesem Milchfiltrat erniedrigte 1 g NaCl in 100 ccm Lösung den Gefrierpunkt

in 1-proc. Lösung . . . . .	um 0,592
- 2 - - - -	0,599
- 3 - - - -	0,597
- 4 - - - -	0,604
- 5 - - - -	0,610

Es ist also bereits beim Auflösen von Kochsalz in Milchfiltrat die Erniedrigung des Gefrierpunktes grösser, als beim Auflösen von Kochsalz in Wasser; die Differenz zwischen den entsprechenden Werthen nimmt mit der Concentration zu. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes beim Auflösen von NaCl in Milch ist noch erheblich grösser, als beim

Auflösen von NaCl in dem Filtrat dieser Milch; die Differenz zwischen den beiden Werthen ist eine ziemlich constante; sie beträgt 0,042 bis 0,048°. Diese Differenz muss offenbar auf den Gehalt der Milch an Fett und Casein zurückgeführt werden.

Es fragt sich, ob zur Erklärung dieser Differenz nicht vielleicht der Fettgehalt der Milch allein ausreicht. Denn von dem Fett der Milch gilt ja offenbar ohne Weiteres die oben entwickelte Vorstellung, dass es einen gewissen Raum in der Milch für sich in Anspruch nimmt, in welchen das Kochsalz bei der Lösung nicht eindringen kann. Man kann nun offenbar unter Zugrundelegung des Werthes, um den beim Auflösen des NaCl in Milchfiltrat 1 g NaCl in 100 ccm den Gefrierpunkt erniedrigt, berechnen, welchen Raum beim Auflösen von NaCl in Milch 1 g NaCl tatsächlich eingenommen haben muss, um die höhere Gefrierpunkterniedrigung zu bewirken. Man erfährt hierbei, wieviel von 100 ccm Milch wässrige, für NaCl durchdringbare Flüssigkeit ist und wieviel eingenommen wird von den für NaCl un-durchdringbaren, nicht wirklich gelösten Bestandtheilen. Es ergiebt sich bei einer derartigen Berechnung, dass von 100 ccm Milch im Mittel der oben mitgetheilten Beobachtungen 93,32 ccm wässrige Flüssigkeit sind, und bei anderen Beobachtungen ergiebt sich im Mittel hierfür 93,27 resp. 93,72 ccm, also sehr annähernd derselbe Werth. Es würden danach also 6,68 ccm in 100 ccm Milch von nicht wirklich gelösten Stoffen, als welche Fett und Casein in Betracht kommen würden, eingenommen werden.

Den Raum, welchen das Fett in der Milch einnimmt, kann man berechnen aus dem mittleren Gehalt der Kuhmilch an Fett (3,7 Proc.) und dem specifischen Gewicht des Milchfetts. Bestimmungen des specifischen Gewichts des Milchfetts von Rohr ergaben Werthe, welche zwischen 0,949 und 0,996, eigene Versuche des Vortragenden mit Butterfett solche, die von 0,9459 bis 0,9617 schwankten. Als mittlerer Werth ergab sich für das specifische Gewicht des Butterfetts 0,955; danach würden 3,7 g Butterfett also einen Raum von 3,87 ccm einnehmen. Da nach dem Verhalten der Gefrierpunkterniedrigung die in der Milch nicht wirklich gelösten Stoffe einen Raum von 6,68 ccm pro 100 ccm Milch einnehmen, so würden also, wenn man den vom Fett eingenommenen Raum in Rechnung setzt, noch 2,81 ccm für andere Substanzen übrig bleiben. Nimmt man den mittleren Gehalt der Kuhmilch zu 3 Proc. Casein an, so würde danach 1 g Casein einen Raum von 0,94 ccm einnehmen. Ent-

sprechende Versuche, die mit reinen Lösungen von Casein-Kalk gemacht wurden, ergaben, dass 1 g Na Cl in 100 ccm Lösung bei einer 4,6-proc. Casein-Lösung den Gefrierpunkt erniedrigt um 0,618 bis 0,627°, also merklich stärker, als bei der Lösung in reinem Wasser. Es berechnet sich danach das Volumen der wässerigen Flüssigkeit in 100 ccm Casein-Lösung zu 96,54 ccm im Mittel; 4,6 g Casein würden also 3,46 ccm einnehmen, oder 1 g einen Raum von nur 0,75 ccm. Dieser Werth stimmt mit dem direct bei der Milch gefundenen nur schlecht überein. Vortragender glaubt, dass das bei den vielfachen zusammen wirkenden Beobachtungsfehlern nicht verwundern kann, hält es aber auch keineswegs für ausgeschlossen, dass der Quellungsgrad des Caseins unter verschiedenen Bedingungen

ein sehr verschiedener sein kann. Für eine derartige Auffassung sprechen Beobachtungen, welche Vortragender in gleicher Weise wie mit Kuhmilch mit Frauenmilch angestellt hat. Es ergab sich dabei, dass 1 g Na Cl, mit Frauenmilch zu 100 ccm gelöst, den Gefrierpunkt erniedrigt um 0,638 bis 0,648°, also fast dieselbe Werth, wie bei Kuhmilch. Nun enthält die Frauenmilch zwar ungefähr ebensoviel Fett wie die Kuhmilch, aber beträchtlich weniger Casein; wenn gleichwohl der von Fett und Casein eingenommene Raum ebenso gross ist wie bei der Kuhmilch, so muss mithin das Casein der Frauenmilch entsprechend stärker gequollen sein. Vielleicht steht damit die bekannte Thatsache in Zusammenhang, dass das Casein der Frauenmilch feinflockiger ausfällt, als das der Kuhmilch.

Gl.

## Patentbericht.

### Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Mit armen Gasen, wie z. B. Gichtgasen, betriebene Koksofenanlage mit Zugumkehrung. (No. 133 802. Vom 23. April 1899 ab. Gabriel Parrot in Levallois-Perret.)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die durch die Verbindung von Hochofen und Koksöfen in der Art erzielbare bessere Ausnutzung der in beiden Ofenarten erzeugten Gase, dass die Verkokung der den Kohlenstoffbedarf des Hochofens liefernden Kohle vermittelst der Gichtgase des Hochofens bewirkt und die im Koksöfen entwickelten Gase nach Gewinnung der Nebenprodukte zum Betriebe der Kraftmaschinen des Werkes, insbesondere der den Hochofen bedienenden Gebläsemaschinen, verwendet werden. Es bezeichnen *a*, *b*, *c* (Fig. 1 u. 2) die drei Verkokungsöfen einer Gruppe, *d f* die Verbrennungskammer, durch eine Scheidewand *g* in zwei Hälften getheilt. Für jede Hälfte ist ein Gaszuführungscanal *e* bez. *j* und ein Luftzuführungscanal *h* bez. *i* angeordnet. Die Luftsäle enthalten je einen Wärmespeicher, hinter welchem sie, je durch Schieber, entweder mit einem Lufteinlass oder mit einem nach der Esse führenden Canal verbunden werden können. Das Gemisch, z. B. der durch Canal *e* zuströmenden Masse, welcher von der Esse abgesperrt und mit seinem Lufteinlass verbunden ist, zuströmenden heißen Luft, verbrennt in der linksseitigen Hälfte *d* der Verbrennungskammer; die Verbrennungsgase strömen in der Pfeilrichtung um die Öfen nach der rechtsseitigen Kammerhälfte *f* und aus dieser durch den vom Lufteinlass abgesperrten und mit der Esse verbundenen Luftcanal *i* nach der Esse, indem sie den in den Luftcanal eingebauten Wärmespeicher erhitzen. Nach Verlauf einer gewissen Zeit stellt man die Strömungsrichtung um, d. h. man schaltet den Luftcanal *h* unter Sperrung eines Lufteinlasses an die Esse, schaltet den Luftcanal

unter Öffnung seines Luftzulasses von der Esse ab und leitet das Gas anstatt durch *e* durch *j* ein. Nunmehr tritt das Gemisch von armen Gasen und heißer Luft in die Brennkammerhälfte *f* und die Verbrennungsgase ziehen um die Öfen nach der Kammerhälfte *d* und aus dieser durch Canal *h* unter Erhitzung des in diesen eingeschalteten Wärmespeichers nach der Esse.

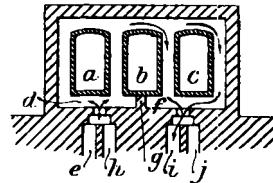


Fig. 1.

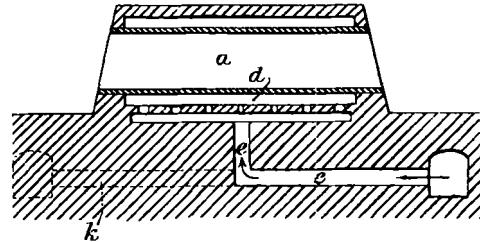


Fig. 2.

**Patentanspruch:** Mit armen Gasen, wie z. B. Gichtgasen, betriebene Koksofenanlage mit Zugumkehrung, dadurch gekennzeichnet, dass zum Behufe zweckmässigster Verbrennung der armen Gase die Verkokungskammern gruppenweise von einer Beheizungskammer umschlossen sind, welche durch Sohlenöffnungen mit einer unterhalb der Sohle sich erstreckenden zweiteiligen Verbrennungskammer in Verbindung stehen, deren Hälften Wärmespeicher vorgelegt sind.