

kältungszustände bei fetten Ölen¹³), an die Ausscheidung bzw. Zusammenballung von Asphalt-niederschlägen in anfänglich klar erscheinenden Lösungen dunkler Mineralöle in Benzin¹⁴) usw., und möchte mir vorbehalten, auf die hier berührten Gebiete und Versuchseinzelheiten später einzugehen.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. W. Scheffer, Lektor an der Universität Berlin und Physiker

der Firma Carl Zeiß in Berlin, der mir in der optischen Werkstatt dieser Firma für die Fortführung der optischen Untersuchungen seine Beihilfe freundlichst zur Verfügung gestellt hat, hierfür verbindlichst zu danken. Bei einigen der unter 3 beschriebenen Versuche wurde ich mehrfach in dankenswerter Weise von den Herren Dr. Pollinger und R. Seeger unterstützt.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Neuerungen an Laboratoriumsapparaten: Doppelbürette. (Pharm. Zentralh. 49, 633. 6./8. 1908.)

Die von Tschaplowitz in einer Versammlung der Ortsgruppe Dresden des Vereins deutscher Chemiker demonstrierte Doppelbürette gewährt besonders bei Serien von Titrierungen große Bequemlichkeit und damit Zeitersparnis. Die beiden kurzen, nur 30 cm langen Röhren sind unten durch einen gemeinschaftlichen Hahn verbunden. Man verbraucht beim Titrieren zuerst den Inhalt der einen Röhre, dann nach Halbdrehung des Hahnes den der anderen. Der Arbeitende vermag sitzend stets die ganze Bürette zu übersehen und braucht auch beim Neuauffüllen nicht aufzustehen. Die beiden oberen Öffnungen sind trichterförmig erweitert. *Bucky.*

W. Schloesser. Bemerkungen über die Genauigkeit der käuflichen maßanalytischen Meßgeräte. (Z. f. chem. Apparatenkunde 3, 353—356, 1./8. 1908. Charlottenburg.)

Der Nachprüfung der unter Garantie verkauften und der geeichten maßanalytischen Meßgeräte stellen sich als Schwierigkeiten die Unsicherheit über die Maßeinheit und diejenige über die Art der Justierung der Geräte auf Ausguß entgegen. Als Maßeinheit sollte für alle Geräte einheitlich die metrische eingeführt werden. Da die verschiedenen gebräuchlichen Verfahren der Justierung der Geräte auf Ausguß merklich verschiedene Resultate ergeben, so müßte in den Katalogen auch die Art der Entleerung angegeben sein, was nur ganz vereinzelt der Fall ist. Auch die Methoden der Nachprüfung von seiten der amtlichen Institute stimmen leider nicht überein. Ein guter Ausweg scheint hier der von der Normaleichungskommission gewählte zu sein, nach welchem die Wartezeit in das Belieben des Fabrikanten und Chemikers gestellt und nur verlangt wird, daß sie auf den Geräten angegeben ist. Aber auch mit der genauen Angabe der Methoden ist die sachgemäße Justierung oder Prüfung noch nicht gesichert, da eine gewisse Einübung bei Anwendung der Verfahren nötig ist. Verf. zeigt, daß — auch wenn man alle diese Umstände in Betracht zieht — die Genauigkeit der Instrumente der Fabriken nicht den berechtigten Ansprüchen genügt, wie

aus Prüfungen der Normaleichungskommission zu ersehen ist. Die Bedingungen für erheblich größere Sicherheit des Gebrauchs wie für größere Genauigkeit der Geräte wären erst dann gegeben, wenn Klarheit und Übereinstimmung in betreff der Justierung und des Gebrauchs beständen. Hierzu müßten die geeignetsten Methoden feststehen und Verfertiger wie Verbraucher gewillt sein, ausschließlich so eingerichtete Geräte herzustellen und zu benutzen. Hoffentlich gelingt es dem internationalen Kongreß zu London, die Arbeiten auf diesem Gebiete zu einem befriedigenden Abschluß zu bringen. *Bucky.*

Richard Threlfall. Apparat für Versuche bei hohen Temperaturen und Drucken und seine Anwendung zum Studium von Kohlenstoff. (J. chem. soc. 549, 1333—1356 [1908].)

Die Abhandlung enthält die eingehende Beschreibung des Apparats und seiner Anwendungen, besonders auf das Verhalten von Kohlenstoff. Mehrere Versuche sind ausführlich beschrieben, ebenso die Methoden zur Prüfung der Reaktionsprodukte. Bildung von Diamantkryställchen konnte bei den eingehaltenen Bedingungen nicht erwartet werden und wurde auch nicht konstatiert. Der letzte Abschnitt der Arbeit stellt eine zusammenfassende Betrachtung über die künstliche Herstellung von Diamanten dar. *Bucky.*

Ed. Donath. Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat für die Vorlesung. (Z. f. chem. Apparatenkunde 3, 360—362. 1./8. 1908. Brünn.)

Verf. gibt Vorlesungsapparate zur Demonstration der Prinzipien der Spiritusbrennerei (Rektifikation, Dephlegmation) an, welche sich durch Einfachheit und dadurch auszeichnen, daß sie die dabei obwaltenden Verhältnisse in anschaulicher Weise zur Darstellung bringen. Sie sollen das Verständnis ohne Voraussetzung der Grundbegriffe der Wärmelehre vermitteln. *Bucky.*

Emm. Pozzi-Escot. Mikrochemischer Nachweis von Nickel. (Bil. Soc. chim. Belg. 22, 156—157. [März] April 1908. Lima.)

Die Veröffentlichung bezieht sich auf eine frühere Arbeit des Verf. über den mikrochemischen Nachweis des Nickels als Nickeldoppelmolybdat (Bil. Soc. chim. Belg. 21, 404) und teilt einige Schwierigkeiten mit, die sich inzwischen herausgestellt haben. *Wr.*

Emm. Pozzi-Escot. Quantitative Bestimmung von Nickel und Kobalt in einer von anderen Elementen freien Lösung. (Bil. Soc. chim. Belg. 22, 157—158. [März.] April 1908.)

Die Nickel und Kobalt enthaltende Lösung säuert

¹³) Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 11, 119 (1889) und 16, 287 (1895).

¹⁴) A. Bender, ebenda 8, 311 (1890) und Holde, ebenda, 11, 261 (1893).

man schwach an, verdünnt sie auf ein bestimmtes Volumen und teilt dieses in zwei Teile. Im einen Teil bestimmt man Nickel und Kobalt zusammen, entweder durch Fällung oder durch Elektrolyse. Den anderen Teil dampft man auf 10—20 ccm ein, gibt ihn in einen Erlenmeyerkolben und fällt das Nickel mit einer überschüssigen gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat in der Wärme, unter Zusatz von einigen Gramm festem Ammoniumchlorids. Nach der Fällung kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser: Nickel fällt als grünlichweißes Nickelammoniummolybdat, welches man abfiltriert und mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung auswäscht. Das Filter mit Inhalt wirft man in 200—250 ccm kochenden Wassers; das Nickelammoniummolybdat löst sich auf. Nun setzt man einen Überschuß von Kalilauge zu und darauf einige Tropfen Brom. Den erhaltenen Nickelniederschlag sammelt man auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt ihn; oder man löst ihn auf und bestimmt das Nickel elektrolitisch. Die erhaltene Nickelmenge zieht man von der Gesamtmenge des Nickels und Kobalts ab und erhält so die vorhandene Menge Kobalt.

Wr.

Emm. Pozzi-Escot. Augenblickliche Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt in unbestimmtem Mengenverhältnis. (Bll. Soc. chim. Belg. 22, 155—156. [März.] April 1908. Lima.)

Zu dieser Bestimmung ist ein besonderer, aber sehr einfacher Apparat erforderlich. Er besteht aus einer ziemlich dickwandigen Glasröhre von 14—18 mm Durchmesser. Am unteren Ende ist diese auf einen Durchmesser von 2—3 mm verengt. Der verengte Teil hat eine Länge von 25—30 mm und ist graduirt. In diesem Apparat versetzt man die konz. und neutralisierte Lösung mit gesättigter Ammoniummolybdatlösung und in einem gleichen Apparat eine Lösung von bekanntem Nickelgehalt mit der gleichen Menge Ammoniummolybdatlösung. Beide Röhren bringt man nun in eine Zentrifuge. Die nach dem Zentrifugieren an der Skala der Röhren abzulesenden Höhen der Niederschlagsäule verhalten sich genau wie die vorhandenen Mengen Nickel. Die Dauer der Analyse beträgt 3 Minuten.

Wr.

Emm. Pozzi-Escot. Trennung und Bestimmung von Nickel neben Kobalt und allen durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht fällbaren Elementen. (Bll. Soc. chim. Belg. 22, 158 bis 162. [März.] April 1908. Lima.)

1. Nachweis und Bestimmung von Nickel und Kobalt in beliebigem Verhältnis bei Gegenwart von Eisen und Mangan. — Man versetzt die vorher konz. und neutralisierte Lösung der Metalle (0,3—0,5 g) mit 30—50 ccm einer heißen, gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat, fügt ca. 0,1 g festes Chlorammonium hinzu und erwärmt leicht unter Umschwenken. (Zunächst bildet sich gewöhnlich ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löst und beim Erwärmen wieder ausfällt.) Dann kühlt man mit Wasser 5—10 Min. lang. Im Niederschlag hat man nun alles Nickel, fast alles Eisen und einen Teil des Mangans. Man filtriert und wäscht mit kalter gesättigter Chlorammoniumlösung. Den Niederschlag nebst Filter

wirft man in 200—250 ccm kochenden Wassers und gibt einen Überschuß von Chlorammonium hinzu. Alles Eisen und Mangan wird gefällt, Nickel geht in Lösung, in welcher man es calorimetrisch oder durch Fällung mit Natron und Brom bestimmt. Die Dauer der Analyse beträgt eine Stunde.

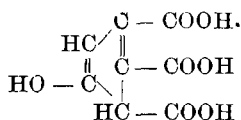
2. Bestimmung des Nickels in Gegenwart aller aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Elemente. — Die schwach saure und auf ein ganz geringes Volumen eingedampfte Lösung wird mit viel überschüssiger, heißer gesättigter Ammoniummolybdatlösung versetzt, unter Hinzufügen von etwas festem Chlorammonium. Nach Umrühren der 60—70° warmen Mischung wartet man das Ausfallen des Niederschlags ab und kühlt. Es fällt außer Nickel fast alles Eisen, ein großer Teil des Chroms, der Erdalkalien, etwas Mangan, Zink und Spuren Uran. Man filtriert und wäscht mit kalter gesättigter Chlorammoniumlösung. Das Filter nebst Niederschlag wirft man in kochendes Wasser, dem man überschüssiges Chlorammonium zusetzt, und kocht nochmals. Nickel, Zink und Erdalkalien gehen in Lösung, während die übrigen Metalle gefällt werden. Vorsichtshalber kann man die Hydroxyde wieder lösen und die Fällung wiederholen. Das Filtrat kocht man in einer Porzellanschale mit überschüssiger Natronlauge, um das Ammoniak zu vertreiben, setzt Brom zu und filtriert das erhaltene schwarze Nickeloxydul ab. Dieses löst man nun in Säure und bestimmt das Nickel elektrolitisch. Die Beleganalysen zeigen ziemlich befriedigende Resultate.

Wr.

J. H. Stanbie. Die Reaktionen von Kupfer, Wismut und Silber mit Salpetersäure. (J. Soc. Chem. Ind. 27, 365—367. April 1908.)

Um den Verlauf der genannten Reaktionen genau verfolgen zu können, hat Verf. einen besonderen Apparat konstruiert (s. Abbildung). Die zur Verwendung kommende Salpetersäure (D. 1,2) wird in der Bürette A gemessen und kann darin mit Hilfe des Mantelrohrs B erwärmt werden. Das gewogene Metall (in Form gesiebter Feilspäne) wird in den Becher C gegeben, welcher durch einen Zweigehahn mit dem Absorptionsrohr D verbunden ist. Dieses enthält eine gemessene Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt und ist seinerseits mit dem Meßzylinder E verbunden. Vor dem Versuch wird die Luft aus C und D durch Wasserstoff, der durch das Rohr F eintritt, ausgetrieben, dann die Verbindung zwischen E und D hergestellt, und das Mantelrohr B, sowie das Wasserbad g mit heißem Wasser gefüllt. Nun läßt man die Säure langsam aus der Bürette in den Becher C laufen, spült, wenn das Metall gelöst ist, die Bürette mit Wasser nach, verdrängt damit die entwickelten Gase aus C durch den Zweigehahn nach D und schließt sodann den Hahn. Die Natronlösung läßt man in einen 250 ccm fassenden Meßkolben laufen, drückt aus der Flasche H durch die zweite Bohrung des Zweigehahnes Wasser, um das in dem Verbindungsrohr befindliche Gas aus diesem zu entfernen und treibt sodann das gesamte Gas aus D in den Meßzylinder E. Die Metalllösung läßt man aus C in eine Lösung von 6 g Soda in Wasser einfließen, die sich in einem 500 ccm-Meßkolben befindet, füllt zur Marke auf, schüttelt gut um und läßt 2 Tage

Schwefelsäure und einigen Tropfen Quecksilber — es wurde bis zum Überdestillieren der H_2SO_4 erhitzt, dann in Wasser gegossen, das Filtrat ausgeäthert, der Ätherrückstand (zur Zerstörung von Oxalsäure) aus Salpetersäure erwärmt und schließlich durch Eindampfen der wässerigen Lösung die unten beschriebenen krystallinischen Körper erhalten — aus beiden Substanzen identische Produkte, die niedermolekulare, schön krystallisierende Rhizocholsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$ (F. 228 bis 230°), gewonnen werden. Die Säure ist dreibasisch und wegen des Verhaltens der Ag- und Ca-Salze (das Ca-Salz ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte, bei längerem Kochen löst es sich kaum mehr) wahrscheinlich $\text{C}_5\text{H}_2(\text{OH})(\text{COOH})_2$; wegen ihrer Beständigkeit (gegen konz. H_2SO_4 und HNO_3) könnte ihr folgende, den Terpenen und Camphenen eigentümliche Gruppierung



zukommen, wobei die Stellung der OH-Gruppe und der Doppelbindung noch ungewiß ist. — Verff. haben nun also einen Beweis erbracht, daß Cholesterin und Cholsäure eine analoge Konstitution zugrunde liegt, und daß eine Zusammengehörigkeit dieser Körper mit den Terpenen, was bisher nur unbewiesen behauptet wurde, anzunehmen ist.

Bemerkt sei noch, daß die Cholsäure zur Reinigung mit gutem Erfolge aus Essigäther umzukrystallisieren ist. *K. Kautzsch.*

Stefan Minovici. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. (Berl. Berichte 41, 1561—1565. 23./5. [27./4.] 1908. Labor. f. analytische Chemie der Universität Bukarest.)

Im Verlaufe seiner Studien zur Feststellung des Ursprungs des Cholesterins im tierischen Organismus hat sich Verff. mit der Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf genannte Substanz beschäftigt.

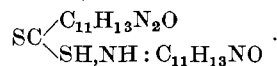
Einwirkung von konz. Salzsäure. 3 g Cholesterin wurden, in ca. 100 ccm Alkohol gelöst, 16 Stunden unter portionsweiser Zugabe von ca. 30 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Das entstandene ölige Produkt, das nach dem Erkalten erstarrte, wurde in Äther gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde mit 80%igem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung krystallisierten glänzende Nadeln vom F. 74,5°. Das in einer Ausbeute von 35—40% erhaltene Produkt erwies sich als ein aus 2 Mol. Cholesterin entstandener Cholesteryläther — ein Isomeres des von Mauthner und Suida (Wiener Monatshefte 17, 38) aus Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder Zinkoxyd bei 200° oder durch Einwirkung von wasserfreiem CuSO_4 auf Cholesterin erhaltenen Cholesteryläthers. —

Einwirkung von Schwefelsäure. 4 g Cholesterin, mit ca. 60 g Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. H_2O) verrieben, wurden erst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, dann eine Minute mit der Flamme erhitzt. Die rotbraune Substanz wurde mit Wasser gewaschen und mit Alkohol

ausgekocht. Der ungelöste Teil ergab, in Chloroform gelöst, beim Versetzen mit Alkohol in einer Ausbeute von 30—35% verfilzte Krystalle, die bei ca. 195° erweichen und bei 201° völlig schmelzen. Dieser Körper erwies sich ebenfalls als ein durch Kondensation von 2 Mol. Cholesterin gebildeter Cholesteryläther — jedenfalls auch ein Isomeres des von Mauthner und Suida erhaltenen Äthers. Mit konz. H_2SO_4 zusammengebracht, verursacht er, wie der oben genannte, starke Fluoreszenz. In Chloroform gelöst, addiert er 4 Atome Brom; das in Nadeln krystallisierende Tetrabromid schmilzt bei 174,5°. — Aus dem alkohollöslichen Teile wurde als schwerlöslicher Körper noch zu ca. 25% der oben erwähnte Äther vom F. 74,5° gewonnen, und ferner durch Füllen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung in einer Ausbeute von etwa 10% flitterförmiger Krystalle vom F. 135—136° isoliert, die noch nicht identifiziert sind. *K. Kautzsch.*

Emil Maas. Beiträge zur Kenntnis des Cytisins. (Berl. Berichte 41, 1635—1637. 23./5. [7./5.] 1908. Chemisches Institut der Kgl. Kriegsakademie.)

Es wird bekanntlich angenommen, daß im Cytisin (aus Goldregen von Husemann und Marmé, [Göttinger Nachrichten 1871] isoliert) das eine der beiden Stickstoffatome ein sekundäres ist, während das andere in tertiärer Bindung steht. Auf jene Annahme fußend, untersuchte Verff. die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cytisin zwecks Darstellung eines Dithiocarbaminats. Tropfenweises Zufügen von CS_2 zu der absolut alkoholischen Lösung der Base bewirkt Bildung eines weißen Niederschlags, der möglichst unter Luftabschluß mit Äther gewaschen und dann im Vakuum getrocknet, bei 197—198° schmilzt und sich bei 200° zersetzt. Er erwies sich als Cytisinyldithiocarbaminsaures Cytisin:



In der Lösung des Carbaminats erzeugen Kupferacetat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat Niederschläge. Mit konz. Salzsäure bildet sich bereits in der Kälte Cytisinchlorhydrat, das sich beim Einengen der Lösung gut krystallisiert abscheidet. — Ferner wurde die Benzoylcytisin-Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde Cytisin, in Wasser gelöst, mit Kalilauge und Benzoylchlorid unter Kühlung geschüttelt, wobei sich ein Öl abschied. Nach Verdünnen mit Wasser extrahierte man mit Chloroform (nachdem Äther die Benzoylverbindung nicht aufgenommen hatte); nach Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein hygroskopisches Öl, das, mehrmals mit trockenem Äther verrieben, als krystallinisches, an der Luft zerfließliches Pulver erhalten wurde. Durch Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator konnte dann das Benzoylcytisin als reines, luftbeständiges Produkt, das bei 116° schmilzt, gewonnen werden. *K. Kautzsch.*

Verfahren zur Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Lupinen und anderer Hülsenfrüchte. (Nr. 200 253. Kl. 12q. Vom 9./7. 1907 ab. Dr. H. C. Buer in Köln-Marienborg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Lupinen und anderer Hülsenfrüchte.

senfrüchte, darin bestehend, daß man den durch Kochen mit 96%igem Alkohol aus den getrockneten Samen der Lupinen oder anderer Hülsenfrüchte gewonnenen, zur Sirupdicke eingedampften Auszug mit einem aus 45 Volumteilen Alkohol, 40–45 Volumteilen Wasser und 10 Volumteilen Äther bzw. Benzin, Benzol oder Petroläther bestehenden Gemisch bis zur vollständigen Auflösung durchschüttelt und das nach längerem Stehen aus der Lösung abgeschiedene Lecithin von den in der Lösung verbleibenden Bitterstoffen und Fettbestandteilen abtrennt. —

Das Verfahren ermöglicht die Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Hülsenfrüchte, ohne daß gleichzeitig Bitterstoffe extrahiert werden, während bei den bisherigen Versuchen zur Lecithingewinnung aus diesen Materialien stets Bitterstoffe mit extrahiert werden, deren Trennung vom Lecithin sich nicht durchführen ließ, so daß das Produkt nicht zu Ernährungszwecken brauchbar war. *Kn.*
W. Palladin. Beteiligung der Reduktase im Prozesse der Alkoholgärung. (Z. physiol. Chem. 56, 81–88. 11./6. [23./4.] 1908. Pflanzenphysiol. Institut d. Universität St. Petersburg.)

Alkoholgärung ist nach *Buchner* bekanntlich nicht untrennbar mit der lebenden Zelle verknüpft. Ferner wird angenommen, daß die Gärung der Glucose nicht unmittelbar Alkohol und CO_2 liefert. Verf. vermutet auch, daß am Spaltungsprozesse des Zuckers mehrere Enzyme teilnehmen; Anwendung von reiner Zymase ist ja noch nicht möglich gewesen. Hefepreßsaft als auch Acetondauerhefe besitzen z. B. reichlich Reduktase und Katalase. Vorliegende Arbeit zeigt nun, daß Reduktase unmittelbar an der Alkoholgärung beteiligt ist. Es wurde gewöhnliches als auch glykogenarmes Zym (durch Aceton abgetötete Hefe) benutzt. Zunächst wurde durch Versuche die enzymatische Natur der Hefereduktase festgestellt. Die Wirkung der Reduktase auf Glucose zeigte sich durch das Ausbleiben (zunächst!) der Abscheidung von rotem Selen, das in der angewandten wässrigen Flüssigkeit aus dem benutzten selenigsauren Natrium beim Fehlen der Glucose bald abgeschieden wurde. Glykogenarmes Zym wirkte schwächer als gewöhnliches Zym. Versuche unter Anwendung von nichtvergärbaren Stoffen (Glycerin, Lactose, Mannit) zeigten dagegen auf die Reduktionsfähigkeit des Zymins keine hemmende Wirkung. Dagegen war solche wahrzunehmen bei Gegenwart anderer vergärbbarer Substanzen, wie Saccharose und Galaktose; letztere hemmte am geringsten. Ob Milchsäure ebenso wie Glucose wirkt, oder ob sie hier als Gift aufzufassen ist, bleibt noch dahingestellt. — Methylenblau in 0,05%iger wässriger Lösung wurde durch Zym in unter Luftabschluß bald entfärbt. Gegenwart von Glucose wirkte auch hier stark hemmend auf die Entfärbung. — Nach den Versuchen ist die Annahme, daß auch Zymase reduzierende Eigenschaften besitze, zu verneinen. — Ferner beweisen diese Experimente auch die Elektionsfähigkeit der Pflanzen. Die Acetondauerhefe — durch die Abtötung mit Aceton verlieren die in der Hefe vorhandenen Enzyme nicht ihre Wirkung (*Buchner*) — spaltet bei Gegenwart von Glucose, selenigsaurem Natrium und Methylenblau zunächst nur die Glucose; bei Abwesen-

heit derselben werden dagegen auch letzterwähnte Substanzen gespalten. *K. Kautzsch.*

Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung. (Nr. 196 766. Kl. 53i. Vom 15./12. 1906 ab. Dr. Karl Schwikera in Bonn a. Rh. Zusatz zum Patente 195 646 vom 7./11. 1905¹⁾.)

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 195 646 geschützten Verfahrens zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung, dadurch gekennzeichnet, daß man das Permanganat auf die schwachsaure Proteosenlösung einwirken läßt.

2. Abänderung des durch das Hauptpatent und Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der rohen Proteosenlösung so viel von einem Oxyd, Oxydhydrat oder Carbonat einer alkalischen Erde in Lösung oder feiner Suspension hinzufügt, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird, worauf man die Masse ev. nach vorheriger Filtration mit Permanganat behandelt und zur Abscheidung der Manganverbindungen auf 70–80° erhitzt. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß nicht nur wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes in neutraler und schwach alkalischer, sondern auch in schwach saurer Lösung ohne Schädigung des Resultates gearbeitet werden kann. Bei dem Verfahren nach Anspruch 2 kann man bereits durch den Zusatz der Erdalkaliverbindungen einen Teil der übelriechenden und unangenehm schmeckenden Verbindungen beseitigen. *Kn.*

E. Merck. Über die Verwendung von Reagentabletten zur quantitativen Bestimmung von Zucker und zum Nachweis von Eiweiß im Harn. (Sonderbericht und Jahresberichte 21, 259–260. Januar 1908, Darmstadt.)

Verf. bringt die zur Zuckerbestimmung im Harn nach *Fehling* notwendigen Reagenzien in Form jahrelang haltbarer Tabletten in den Handel, von denen die Lösung je einer Kupfer- und Alkalitablette in ihrem Wirkungswerte 0,01 g Traubenzucker entspricht. Die Zuckerbestimmung wird dadurch aufs einfachste gestaltet. Der Prozentgehalt des Zuckers im Harn ist aus den Tabellen des Sonderberichts ersichtlich. Erwählter Bericht erhält ferner eine genaue Beschreibung der quantitativen Zuckerbestimmung, und eine Farbenskala über vier verschiedene Oxydationsstufen; im Anhang des Berichts befindet sich außerdem eine Erläuterung über die Verwendung von Tabletten zum Nachweis von Eiweiß im Harn (*Ebbach* und *Riegler* Reagens usw.). *Fr.*

C. Tollens. Der Nachweis von Glucuronsäure oder Glykuronsäure nach B. Tollens im menschlichen Urin. (Z. physiol. Chem. 56, 115–116. 11./6. [22./5.] 1908. Städtisches Krankenhaus zu Kiel.)

Von *B. Tollens* wurde unlängst folgende neue Methode des Glucuronsäurenachweises ausgearbeitet: Die Zuckerart wird mit Salzsäure und Naphthoresorcin gekocht bis fast schwarze Absätze er-

¹⁾ Diese Z. 21, 1079 (1908).

scheinen, dann wird nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich nur bei Gegenwart von Glucuronsäure eine blaue oder violette Ätherschicht absetzt, die im Spektralapparat ein deutliches Band an der Na-Linie zeigt. Zum Nachweis im Urin wird nun nach Verf. folgendermaßen verfahren: Zu 5 ccm Urin fügt man 0,5 ccm einer 1%igen alkoholischen Naphthoresorcinlösung und 5 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19). Hierauf verfährt man, wie bereits oben angegeben wurde. Die Klärung der Ätherschicht kann durch einige Tropfen Alkohol beschleunigt werden. Bei geringem Glykuronsäuregehalt tritt Violettfärbung auf, bei Gegenwart von viel Glykuronsäure dagegen blaue Farbe. Die Methode ist neben ihrer großen Einfachheit doch sehr empfindlich. Pentosen — Arabinose, Xylose — geben die Probe nicht (B. Tollens), wodurch also eine sichere Unterscheidung genannter Substanzen im Urine ermöglicht ist. — In einem Falle von Diabetes mellitus fiel die Probe negativ aus. In Urinen von Patienten, die Arzneimittel (wie Campher, Chloralhydrat, Kreosot, salicylsaures Natrium usw.) genommen hatten, verlief die Reaktion intensiver als in solchen von Patienten, die keine Medikamente erhalten hatten. *K. Kautzsch.*

B. Tollens. Über eine sehr einfache Nachweisung der Glucuronsäure und ihrer Derivate bei Gegenwart von Pentosen und im Harn. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 526—528. Juni 1908. Göttingen.)

Naphthoresorcin und Salzsäure liefern mit Glucuronsäure einen blauen, in Äther löslichen Farbstoff, während die mit den verschiedenen Zuckerarten und auch den Pentosen bei dieser Reaktion gebildeten dunklen Stoffe in Äther unlöslich sind. Man schüttelt daher zum Nachweis von Glucuronsäure die erkaltete Reaktionsflüssigkeit mit Äther aus. Die schön blaue oder violettrote ätherische Lösung zeigt vor dem Spalt des Apparates eine Bande, deren Mitte etwas rechts (dem Grün zu) von der D- oder Natriumlinie liegt. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man 0,1% Glucuronsäure sicher auffinden. *pr. Th. Gassmann. Chemische Untersuchungen der Zähne.* (Z. physiol. Chem. 55, 455—465. 21./5. [10./4.] 1908. Zürich.)

Verf. sucht durch seine Untersuchungen die Frage zu beantworten, ob und in welchem Maße die Zusammensetzung der Zähne in Zusammenhang zu bringen ist mit ihrer mehr oder weniger großen Widerstandsfähigkeit letzterer. Zur Analyse kamen die folgenden, sich zerstörenden Einflüssen gegenüber in hohem Grade verschiedentlich verhaltenden Zähne. Bleibende Zähne: Eckzähne von Hunden, dann von Menschen Eckzähne, Weisheitszähne, Zähne von Sechzigjährigen, und ferner von temporären Zähnen Milchzähne von Menschen. Es wurden folgende Bestandteile festgestellt: Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlor, Spuren von Eisen, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Entgegen früheren Befunden wurde kein (oder fast kein) Fluor gefunden; an seiner Stelle konnte aber Chlor nachgewiesen werden (untersucht nach der Hempel'schen gasvolumetrischen Methode). Die quantitativen Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen. Die auffallendsten Differenzen zwischen Menschen- und Hundezähnen machen sich in ihrem Gehalt an Glühverlust und Kalk geltend. Während

erstere an Kalkgehalt — Weisheitszähne um 4—5% — die Tierzähne bedeutend überragen, so zeigen die kalkärmeren einen um so höheren Glühverlust. Mit Fallen und Heben des letzteren geht auch die Menge des Wassers Hand in Hand. Der Gehalt an Stickstoff (ca. 3%) ist bei Menschen- und Tierzähnen der gleiche, an Kohlenstoff und Wasserstoff verschieden. Phosphorsäure schließt sich in ihren Gehaltsschwankungen an den Kalk an; Magnesium und Kohlensäure weisen bis auf die Weisheitszähne, die einen höheren CO₂-Gehalt besitzen (5,29% als CO₂ berechnet), gleiche Daten auf. Menschenzähne sind reicher an Kalium und Chlor, Hundezähne reicher an Natrium. — Verf. weist noch besonders darauf hin, daß die Mengenverhältnisse an Kalk und Glühverlust Anhaltspunkte für eine leicht eintretende Zahncaries geben können. Aus folgender Tabelle ist hierüber näheres zu ersehen:

	Menschenzähne				Tierzähne
	Eckzähne	Milchzähne	Weisheitszähne	Zähne 60jähr.	Hundezähne
H ₂ O-Gehalt	8,09	8,76	6,91	8,27	10,97
Glühverlust	22,20	22,84	18,33	21,42	25,99
Ca	29,78	29,59	31,65	30,25	27,23

Die sehr leicht der Zahncaries anheimfallenden Weisheitszähne weisen also den größten Ca-Gehalt und den geringsten Glühverlust und Wassergehalt auf. *K. Kautzsch.*

Verfahren zur Herstellung reiner Lösungen der wirksamen Substanz der Nebenniere. (Nr. 200 920. Kl. 30h. Vom 21./11. 1906 ab. Dr. Moritz Max Freund in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung reiner Lösungen der wirksamen Substanz der Nebenniere, dadurch gekennzeichnet, daß wässrige Lösungen, welche diese Substanz enthalten, der Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff unterworfen werden. —

Zur Reduktion dienen Lösungen, die 3—5% an wirksamer Substanz C₉H₁₃NO₃ enthalten. So wird z. B. ein Extrakt von 10 kg frischer Drüse auf 600 ccm eingengt, filtriert und darauf elektrolytisch unter Verwendung einer Platin-kathode, Kohlenanode und einer Tonzelle als Diaphragma reduziert. Die Lösung wird schwach sauer gehalten, die Dauer der Einwirkung ist 1—2 Std. Ebenso wird die Lösung des Hydrochlorats der isolierten Substanz (20 g in 600 ccm) einer einstündigen elektrolytischen, kathodischen Wasserstoffentwicklung unterworfen. *W.*

Verfahren zur Herstellung eines bei Menschen wirksamen Streptokokkenserums. (Nr. 200 252. Kl. 30h. Vom 18./4. 1907 ab. [Schering].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines bei Menschen wirksamen Streptokokkenserums, dadurch gekennzeichnet, daß Affen mit vom Menschen gezüchteten menschenvirulenten Streptokokken geimpft werden, und das ihnen entzogene Blut auf bekannte Weise auf Serum verarbeitet wird. —

Die bisher mit Hilfe von Pferden, Kälbern usw. erhaltenen Streptokokkenserum waren zwar bei Tieren wirksam, aber nicht oder nur mangelhaft bei Menschen. *Kn.*