

Ferner sprach sich der Congress entsprechend den Anträgen der Commission für eine Milderung des Ausübungszwanges aus. Demgemäss soll der § 11 Abs. 1 und No. 1 folgende Fassung erhalten:

„Das Patent kann nach Ablauf von drei Jahren, von dem Tage der über die Ertheilung des Patentes erfolgten Bekanntmachung (§ 27 Abs. 1) gerechnet, zurückgenommen werden, wenn der Patentinhaber es unterlässt, im Inlande die Erfindung in angemessenem Umfange zur Ausführung zu bringen, oder doch das zu dieser Ausführung Erforderliche zu sichern, ohne für seine Unthätigkeit genügende Entschuldigungsgründe anführen zu können“.

„Als Entschuldigungsgründe sind auch die in der Person des Patentinhabers liegenden Hinderungsgründe, sowie solche von seinem Willen unabhängige besondere Umstände zu berücksichtigen, durch welche seine Unthätigkeit gerechtfertigt wird. Als solche gelten insbesondere: Krankheit, Vermögenslosigkeit, vergebliche Lizenzanerbietungen.“

Die No. 2 des § 11, welche die Weigerung des Patentinhabers, eine im öffentlichen Interesse gebotene Lizenz zu ertheilen, als zweiten Grund für die Zurücknahme des Patentes aufstellt, soll nach den Beschlüssen des Congresses dahin gemildert werden, dass

diese Weigerung nicht mehr als Grund zur Zurücknahme, sondern als solcher für die Ertheilung einer Zwangslizenz gelten soll. Die No. 2 des § 11 soll demnach folgende Fassung erhalten:

„Wenn im öffentlichen Interesse die Ertheilung der Erlaubniss zur Benutzung der Erfindung an Andere geboten erscheint, so kann der Patentinhaber gezwungen werden, diese Erlaubniss gegen eine angemessene Entschädigung und genügende Sicherstellung zu ertheilen.“

Schliesslich wurde noch beschlossen, den von Folgen der Patentverletzung handelnden § 35 des Ges. noch durch den folgenden Zusatz zu erweitern:

„Liegt der Patentverletzung weder Voratz noch grobe Fahrlässigkeit zu Grunde, so hat der Verletzte einen Anspruch in Höhe der Bereicherung.“

Wie schon oben erwähnt wurde, muss ich es mir mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum versagen, hier auch noch die Berathungen des Congresses über das Waarenzeichenrecht zu besprechen. Vielleicht bietet sich Gelegenheit, diese äusserst interessanten Verhandlungen demnächst einmal in anderem Zusammenhange zu besprechen.

Elberfeld, 19. Mai 1901.

## Referate.

### Analytische Chemie.

#### L. Halász. Ist das Blondlot-Dusart'sche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen zulässig? (Z. f. anorgan. Chem. 26, 438.)

Das Blondlot-Dusart'sche Verfahren zum Nachweis von Phosphor beruht bekanntlich darauf, dass die zu untersuchenden Organe mit nascirendem Wasserstoff behandelt werden. Das Gas wird durch Silberlösung geleitet und der ausgeschiedene Niederschlag im Wasserstoffentwicklungsapparat untersucht. Bei Gegenwart von Phosphor wird die Flamme des angezündeten Wasserstoffs grün gefärbt. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist mehrfach angezweifelt worden, vorzugsweise auf Grund einer von Selmi ausgeführten Untersuchung. Letzterer hatte im Gehirn und der Leber von an Phosphorvergiftung gestorbenen Personen durch Maceration mit Alkohol und Destillation der Lösung mehrere phosphorreiche Basen isolirt, welche mit nascirendem Wasserstoff behandelt Phosphorwasserstoff entstehen lassen. Diese Basen wurden besonders dann gefunden, wenn die Leichentheile längere Zeit der Fäulniss ausgesetzt waren, also unter Umständen, wo freier, nach der Mitscherlich'schen Methode nachweisbarer Phosphor sicher nicht mehr aufzufinden wäre.

Diese Angaben von Selmi sind nun in un-

richtiger Weise in die Litteratur übergegangen; die Verf. mehrerer forensisch-chemischer Lehrbücher haben übersehen, dass Selmi gerade Organe von an Phosphorvergiftung zu Grunde gegangenen Individuen untersucht hat, und geben an, dass seine Resultate bewiesen, dass auch bei der Fäulniss normaler Leichentheile (Gehirn, Leber) Phosphorbasen entstanden, welche mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff entwickelten, weshalb das auf dem Nachweis von Phosphorwasserstoff beruhende Blondlot-Dusart'sche Verfahren wenigstens bei bereits in Fäulniss übergegangenen Leichentheilen nicht anwendbar sei.

Um die Frage zu klären, hat Verf. thierische und menschliche Gehirne, und zwar solche normaler, wie an Phosphorvergiftung gestorbener Versuchsobjecte im frischen und gefaulten Zustand nach dem Blondlot-Dusart'schen Verfahren untersucht. Dabei ergab sich, dass weder die normalen noch die Gehirne der an Phosphorvergiftung gestorbenen Individuen die charakteristische Grünfärbung der Wasserstoffflamme zeigten, auch nicht, nachdem ein Gehirn eines mit Phosphor vergifteten Individuums einen Monat lang in der Erde gelegen hatte. Die Selmi'schen Resultate sind zwar an sich richtig, gelingen aber nur mit Gehirnen von an Phosphorvergiftung gestorbenen Individuen und nur dann, wenn die untersuchten Organe

mit Alkohol extrahirt und destillirt werden, also unter Umständen, welche für das gewöhnliche Verfahren nicht in Betracht kommen.

Dagegen gelingt es mit Hülfe des Blondlot-Dusart'schen Verfahrens im Magen und den Eingeweiden, ferner in der Leber, der Lunge und den Nieren den per os oder durch subcutane Injection eingeführten Phosphor nachzuweisen.

Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die ausgesprochenen Zweifel an dem Blondlot-Dusart'schen Verfahren nicht gerechtfertigt sind, empfiehlt aber zum Nachweis des Phosphors Organe zu wählen, welche der Injectionsstelle möglichst nahe liegen, da die Resultate der Gehirnuntersuchungen bewiesen haben, dass der Phosphor bei seiner Wanderung durch den thierischen Körper einer schnellen Oxydation anheimfällt, so dass er in entfernter liegenden Partien bereits in einer Verbindungsform vorhanden ist, welche durch nasirenden Wasserstoff nicht mehr in Phosphorwasserstoff verwandelt werden kann. *Kl.*

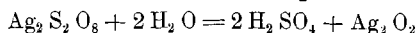
**P. Muckerji. Notiz über eine Methode zum Nachweis von freiem Phosphor.** (Z. f. anorgan. Chem. 27, 72.)

Verf. benutzt zum Nachweis des freien Phosphors wie Mitscherlich die Leuchtfähigkeit desselben, verflüchtigt den Phosphor aber nicht mit Wasserdampf, sondern mit nascirendem Wasserstoff. Als Apparat benutzt er eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, welche mit einem Sicherheitsrohr, einem ziemlich weiten, verschliessbaren Rohr zum Einfüllen der Substanz und einem Rohr zum Ableiten der Gase versehen ist. Die Flasche wird mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gefüllt und der spontanen Erwärmung auf 60—70° überlassen. Man beobachtet dann zunächst im Dunkeln, ob das entweichende Gas frei von leuchtenden Beimengungen ist, führt, wenn das der Fall, bei der angegebenen Temperatur die zu untersuchende Substanz ein und wiederholt die Beobachtung. Enthält die Substanz freien Phosphor, so zeigt sich am Gasableitungsrohr intensives Leuchten, welches sich auch in die Flasche hinein fortsetzt. Entfernt man den Verschluss des weiten Einfüllungsrohres, so verschwindet das Leuchten am Gasableitungsrohr und tritt an der Mündung des ersteren auf.

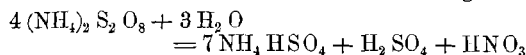
Die Empfindlichkeit der Methode soll sehr gross sein und der Mitscherlich'schen nicht nachstehen. Als besonderer Vorzug des Verfahrens wird angegeben, dass die Diagnose durch die Anwesenheit von Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoff entwickelnden Körpern, wie Phosphiten und Hypophosphiten, nicht beeinträchtigt wird, welche bekanntlich bei der Blondlot-Dusart'schen Methode Grünfärbung der Wasserstoffflamme bewirken. Ebenso wenig übt die Anwesenheit von Nitraten, Schwefelwasserstoff, Jod und Jodkalium einen schädlichen Einfluss aus. Terpentinöl und Äther verhindern das Leuchten, ersteres lässt sich aber relativ leicht entfernen. Zur Entwicklung des Wasserstoffs kann gewöhnliches, Arsen und Phosphor in gebundener Form enthaltendes Zink verwendet werden. *Kl.*

**H. Marshall. Nachweis und Bestimmung ganz kleiner Mengen Mangan.** (Chem. News 83, 76.)

Wird ein Mangansalz mit Ammoniumpersulfat erhitzt, so wird das Mangan fast vollständig als Superoxyd abgeschieden und tritt hierbei die Bildung von Permanganat nur spurenweise auf. Wird die Oxydation hingegen bei Gegenwart geringer Mengen von Silbernitrat vorgenommen, so erfolgt die Umwandlung des Manganoxydulsalzes in das an seiner Farbe kenntliche Permanganat. Die Reaction ist darauf zurückzuführen, dass sich wahrscheinlich durch Einwirkung von Wasser auf Silberpersulfat nach der Gleichung



Silbersuperoxyd bildet und dieses die Zersetzung des Ammoniumpersulfats nach der Gleichung



verursacht. Ganz kleine Mengen Mangan konnten nachgewiesen werden durch geringes Erwärmen der Lösung mit Persulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure und unter Zusatz eines Tropfens einer Silbernitratlösung. Die Reaction kann zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen Mangan auf colorimetrischem Wege benutzt werden. Zum Vergleiche empfiehlt es sich, eine bekannte Menge eines Mangansalzes in analoger Weise mit Persulfat zu behandeln. — Chromoxysalze werden durch Ammoniumpersulfat auch ohne Silbersalz zu Chromsäure oxydirt, die Reaction wird bei Gegenwart desselben aber beschleunigt. *Dz.*

**R. W. Emerson Macloer. Ueber die Analyse von Chromeisenerz nach der Boraxmethode.** (Chemical News 82, 97.)

Verfasser hatte schon vor einer Reihe von Jahren gemeinschaftlich mit Dittmar, nachdem er Anfangs das saure Kaliumsulfat zur Aufschliessung von Chromit verwendet hatte, die Boraxschmelze zu diesem Zwecke benützt. Das Verfahren ist nach Ansicht des Verfassers nicht nur von Werth für die Praxis, sondern bildet auch eine gute quantitative Übung für den Laboratoriumsunterricht. Verfasser wurde zu dieser Veröffentlichung durch eine denselben Gegenstand behandelnde Mittheilung von R. Fieber (Chem.-Ztg. 34, 333 und Americ. Journ. 1900, X, No. 55) veranlasst. Das Verfahren von Dittmar beruht auf der Anwendung von gleichen Gewichtstheilen von Boraxglas und von Kalium-Natriumcarbonat. (Die Letzteren im Verhältniss ihrer Moleculargewichte.) Das erhaltene Gemisch wird in gut verschliessbaren Flaschen aufbewahrt, um dasselbe vor Wasseranziehung zu schützen. Verfasser giebt dann eine genaue Beschreibung des Verfahrens, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss. *Dz.*

**E. Bagley und H. Brearley. Zur Bestimmung des Wolframs im Stahl.** (Chem. News 82, 270.)

Die Methode von Schöffel (Chem. News 41, 31), die auf der Annahme beruht, dass das Wolfram in neutraler Kupferlösung ungelöst bleibt und nach der Entfernung der Kieselsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt werden kann, ist nach Ansicht der Verf. bei Gegenwart von Chrom nicht

ohne Weiteres brauchbar. Im letzteren Falle schlagen die Verf. folgendes Verfahren ein: 5 g Substanz werden mit einer Lösung aus 50 g Kupferammoniumchlorid, 100 ccm heissem Wasser und 50 ccm conc. Salzsäure behandelt; nach dem Abfiltriren und Waschen mit verdünnter Salzsäure glüht man und verflüchtigt mittels Flusssäure die Kieselsäure. Der Rückstand wird gewogen, mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und wieder gewogen. Das theilweise als Chromat in Lösung gehende Chrom wird titrimetrisch bestimmt und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Rechnung gebracht. Ist weniger Wolfram als 1 Proc. vorhanden, so kocht man nur mit einer Lösung, die 10 Proc. Salzsäure enthält. Da ein Theil des Siliciums gelöst wird, so kann die Menge desselben nicht aus der Gewichtsabnahme beim Behandeln mit Flusssäure ermittelt werden. Dz.

Vergleiche hierzu die Bemerkungen von Otto Herting (diese Zeitschr. 1901, 165) bezüglich der Bestimmung der Wolframsäure und Trennung derselben von der Kieselsäure. D. Ref.

#### J. H. L. Vogt. Bestimmung der Titansäure in Titanisenerzen. (Stahl und Eisen 21, 283.)

Nach dem Verf. löst man 2,5 g des Erzes in Salzsäure und schliesst den ungelösten Rückstand mit Kalium-Natriumcarbonat auf. Die wie üblich abgeschiedene Kieselsäure wird nach der Wägung mit Flusssäure-Schwefelsäure behandelt, die zurückbleibende Titansäure durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat in Lösung gebracht. Sieht man von der Bestimmung der Kieselsäure ab, so schliesst man von vornherein mit Flusssäure auf. Durch Zusatz von Ammoniak und Brom werden Eisenoxyd, Thonerde, Mangansuperoxyd, Phosphorsäure und Titansäure gefällt, filtrirt und zur Wägung gebracht. Man löst dann in heisser conc. Salzsäure, neutralisirt genau die Lösung, setzt dann ein paar Tropfen überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure zu, reducirt das Eisenoxysalz mittels schwefliger Säure und kocht mindestens eine Stunde, wodurch eine unreine Titansäure ( $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ausfällt. Man filtrirt durch ein doppeltes Filter und behandelt das Filtrat nochmals in derselben Weise. Den Rückstand schmilzt man mit reiner Soda längere Zeit am Gebläse, wodurch Thonerde und Phosphorsäure in lösliche Aluminate bez. Phosphate übergehen, während die Titansäure ein in kaltem Wasser unlösliches Natriumtitanat bildet. Letzteres wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und nach der Neutralisation und Zusatz von schwefliger Säure die Titansäure durch Kochen, wie oben beschrieben, gefällt. Dz.

#### F. Ibbotson und H. Brearley. Zur Untersuchung von Ferrosilicium und Siliciumspiegeleisen. (Chemical News 82, 269.)

Der Gesamtkohlenstoff wird durch Verbrennung im Sauerstoffstrome bestimmt. Zur Graphitbestimmung werden 2—3 g mit 70—100 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) fast bis zum Kochen erhitzt, portionenweise Flusssäure zugesetzt und der ungelöst gebliebene Graphit durch Asbest filtrirt. Man wäscht nacheinander mit Wasser, heisser Natronlauge, verdünnter Salzsäure, dann

wieder mit Wasser und verbrennt den Graphit im Sauerstoffstrome. Verf. halten im Gegensatz zu anderen Autoren das Vorhandensein des gebundenen Kohlenstoffs in der Form von Siliciumcarbid, Carborundum, für unwahrscheinlich. Drei Proben von Ferrosilicium hatten 0,15—0,19 Proc. gebundenen C, 1,39—1,62 Proc. Graphit, 12,08 bis 13,32 Proc. Si, drei untersuchte Proben von Siliciumspiegeleisen 1,31—1,89 Proc. gebundenen C, 0,34 bis 0,94 Proc. Graphit, 10,53—12,10 Proc. Si, 18,14—19,85 Proc. Mn. Eine Probe hatte 0,51 Proc. gebundenen C, 1,22 Proc. Graphit, 13,34 Proc. Si und 20,20 Proc. Mn.

Zur Bestimmung des Siliciums werden 2 g der fein zerkleinerten Substanz mit 50 ccm conc. Salzsäure und 10—20 ccm Salpetersäure bis zur Zersetzung (etwa 10—15 Minuten) gekocht, die doppelte Menge an Wasser zugesetzt, sofort filtrirt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und der Rückstand gegläht. Für den hierbei in Lösung gebliebenen Theil der Kieselsäure wird als Correctur 0,1 Proc. hinzuaddirt. Zur Ermittlung des Mangangehaltes löst man 1 g in 30 ccm Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) und 1—2 ccm Flusssäure, setzt nach dem Abkühlen 10 ccm Wasser und ca. 2 g Wismuthtetroxyd zu, nach dem von Reddrop und Ramage gemachten Vorschlage, filtrirt durch Asbest, setzt eine bestimmte Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu und titirt mit  $\frac{1}{10}$  N-Permanganat. Bei Spiegeleisen wird die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt, hiervon werden 25 ccm wie oben oxydirt und dann in die gemessene Menge des Wasserstoffsuperoxydes hineinfiltrirt.

Die Bestimmung des Phosphors lässt sich nach der früher von den Verf. (Chem. News 82, 55) angegebenen Methode nicht ausführen, da mittels Salpetersäure eine vollständige Lösung hier nicht eintritt, vielmehr grössere Mengen Phosphor bei der Kieselsäure bleiben (in einem Falle 0,063 Proc. von 0,20 Proc. Gesamt-Phosphor). Die Gegenwart von Flusssäure beeinflusst die Fällbarkeit der Phosphorsäure als Molybdat und ist daher die Flusssäure wegzukochen. Man behandelt 2 g Substanz mit 45 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und ca. 25 Tropfen Flusssäure, oxydirt mit Permanganat, entfernt den Überschuss an solchem mit Ferrosulfat, setzt nach der Filtration des Graphits 6—7 ccm conc. Ammoniak zu, fällt mit Ammoniummolybdat und bringt die Phosphorsäure als  $\text{P Mo O}_4$  zur Wägung. Während Permanganat und Ferrosulfat sich bisher in allen Fällen als frei von Phosphor erwiesen, muss die Flusssäure auf einen Gehalt an Phosphorsäure untersucht und diese nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure eventuell bestimmt werden. Dz.

#### K. Wimmenauer. Zur quantitativen Bestimmung des Wismuths durch Elektrolyse. (Z. f. organ. Chem. 27, 1.)

Um Wismuth in fester an der Schale haftender Form elektrolytisch abzuscheiden, arbeitet Verf. mit sehr schwachen Strömen bei Temperaturen von ca. 50° unter fortgesetzter Bewegung der Anode. Die Einhaltung geringer Stromstärken ist unbedingt nöthig, um schwammige Abscheidung des Metalls zu verhindern; die mit Hilfe einer Turbine ausgeführte Bewegung der Anode hat den Zweck, Super-

oxyd, welches leicht entsteht, durch Säurezufuhr zu lösen und die Abscheidung zu beschleunigen. Nach den Methoden des Verf. können bei einer Stromstärke von 0,05 Amp. bis zu 0,4 g Wismuth innerhalb 3—4 Stunden abgeschieden werden. Die Spannung betrug stets zwei Volt, zur genauen Regulirung der Stromstärke wurde der Strom durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser geleitet, in welchem als Elektroden dienende Bleiplatten verschiebbar waren.

Nach der ersten der vom Verf. gegebenen Vorschrift enthält die zu elektrolysirende Lösung auf je 0,1 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  1—0,5 ccm concentrirte Salpetersäure. Die Stromstärke kann Anfangs etwas grösser sein als oben angegeben (0,1 Amp.), ist aber, sobald der Niederschlag sich dunkler zu färben beginnt, unbedingt auf 0,05 Amp. zu reduciren, um schwammige Abscheidung zu vermeiden. Die Elektrolyse kann auch in glatten Schalen ausgeführt werden, bessere Metallüberzüge bilden sich in mattirten Elektroden.

Die vorstehende Methode erfordert die Anwesenheit von freier Salpetersäure, um die Fällung des Wismuths durch das Wasser zu verhindern. Diesen Zusatz überschüssiger Säure kann man vermeiden, wenn man, vom Wismuthnitrat ausgehend, als Lösungsmittel eine Glycerinlösung anwendet, aus einem Theil käuflichen Glycerin und 2 Theilen Wasser bestehend, welche die Abscheidung des Wismuths beim Verdünnen mit Wasser verhindert. Der Niederschlag scheidet sich aus dieser Lösung hell und fest ab, wenn man unter den gleichen Bedingungen wie vorher arbeitet, also besonders die ursprünglich 0,1 Amp. betragende Stromstärke gegen Ende der Operation auf 0,05 Amp. ermässigt und die Superoxydbildung durch Bewegungen der Anode verhindert.

Kl.

**U. Smith. Die Prüfung auf Rhodansalz bei Gegenwart von Bromid.** (Pharm. Journ. 66, 460.)

Verf. beobachtete, dass bei der Prüfung auf Rhodanide mit Eisenchloridlösung die Gegenwart von Kaliumbromid derart störend einwirkt, dass die Empfindlichkeit der Reaction um etwa die Hälfte abgeschwächt wird. Während er bei Abwesenheit von Bromid noch 0,01 Procent Rhodansalz mit Eisenchlorid deutlich auffand, konnte er nur noch 0,02 Procent Rhodanid nachweisen, wenn Kaliumbromid vorhanden war.

D.

**J. F. Tocher. Die volumetrische Phenolbestimmung.** (Pharm. Journ. 66, 360.)

Verf. empfiehlt, Phenol bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Substanzen mit Permanganat zu bestimmen. Die Titration soll folgendermaassen ausgeführt werden: 1 g Phenol wird in Wasser gelöst und bis auf 1000 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung = 0,01 g Phenol werden mit 3 bis 4 g Natriumbicarbonat und ein wenig destillirtem Wasser vermischt, darauf werden 50 ccm Zehntel-Normal-Permanganatlösung hinzugefügt und die Flüssigkeit 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird allmählich verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, zunächst bis zur Neutralisation, alsdann bis zur deutlich sauren Reaction. Nun wird die Mischung erwärmt und unter Umrühren mit

Zehntel-Normal-Oxalsäure bis zur Entfärbung titrirt. Auf 0,01 g reinen Phenols werden 29,78 ccm Zehntel-Normal-Permanganat gebraucht.

D.

**C. Neuberg. Ueber die sogenannten Furfurolproben auf Kohlenhydrate.** (Z. d. Ver. d. D. Zuckerind. 51, 270.)

Da bei Producten des menschlichen und thierischen Stoffwechsels, wie auch bei Prüfung von Futterstoffen die üblichen Methoden des Nachweises von Zucker oft versagen, ist man insbesondere in der physiologischen und medicinischen Chemie gezwungen, beim Nachweis von Kohlehydraten zu Farbenreactionen zu greifen. Diese Farbenreactionen, die sog. „Fulfurolproben“ bilden das einzig brauchbare Reagens und übertreffen zudem alle übrigen Proben an Feinheit.

Während nun die natürlich vorkommenden Zuckerarten und Oxyaldehydsäuren bereits nach dieser Richtung hin geprüft sind, stand bis jetzt eine Untersuchung bei den synthetischen und besonders bei den niederen Gliedern dieser Gruppe noch aus und bildet diese den Gegenstand der Arbeit. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werfen zudem ein Licht auf die Frage, wie diese Farbenreactionen der Zucker zu Stande kommen, ob sie ihren Namen „Furfurolreactionen“ mit Recht führen, d. h. ob die Farbstoffbildung wirklich auf einer Furfurolabspaltung beruht. Verf. spricht sich hierbei gegen die Auffassung der Furfurolreaction aus und neigt mehr zu der Annahme, dass die Farbstoffbildung auf einer Condensation der angewandten Phenole (Naphtol, Phloroglucin, Orcin) mit Humussäuren beruht, die aus allen Kohlehydraten entstehen.

S.

**Stolle. Maassanalytische Invertzuckerbestimmung.** (Z. d. Ver. d. D. Zuckerind. 51, 111.)

Diese Methode gründet sich auf der Parkes'schen Kupferbestimmung vermittelst Cyankaliumlösung und beruht auf der Entfärbung blauer ammoniakalischer Kupferoxydlösung durch Cyankalium unter Bildung des farblosen löslichen Kaliumkupfercyanürs.

Der hauptsächlichste Vorthail, welchen diese Methode der Invertzuckerbestimmung bietet, liegt in der Schnelligkeit, mit welcher eine Invertzuckerbestimmung ausgeführt werden kann; es ist den Fabrikchemikern möglich, täglich in kurzer Zeit sämtliche Producte des Betriebes quantitativ auf Invertzucker zu untersuchen.

S.

**F. Ehrlich. Versuche betreffend die Krause'sche Methode zur Bestimmung der Reinheit des Rübensaftes.** (Z. d. Ver. d. D. Zuckerind. 51, 3.)

Diese Methode bezweckt, an Stelle der alten Presssaftanalyse diejenige eines Digestionssaftes zu setzen, welcher nach Art seiner Herstellung eher geeignet erscheint, mit dem Diffusionssaft der Zuckerfabriken verglichen zu werden als der Presssaft. Es wurde von Ehrlich zunächst untersucht, ob die von Krause bei seiner Methode angegebene Digestionstemperatur von 90° als die normale gelten kann und inwiefern niedere oder höhere Temperaturen einen Einfluss auf die Quotientenbestimmung ausüben können. Des weiteren wurden mehrere Ver-

suche zur Prüfung darüber angestellt, ob auch verschiedenartige Beschaffenheit des Rübenbreies merkbare Differenzen im schliesslichen Gehalt des Digestionssaftes zur Folge hat und in welcher Weise letzterer ferner von der Digestionszeit abhängig ist. Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde eine Abänderung der Krause'schen Methode nach dem volumetrischen Princip des Sachs-Le Docte'schen Verfahrens der Rübenuntersuchung der Prüfung unterzogen. Das Ergebniss ist im Folgenden niedergelegt: 1. Die Digestionstemperatur ist von grossem Einfluss auf die Quotientenbestimmung nach der Krause'schen Methode, indem mit steigender Temperatur die Brixgrade des Digestionssaftes zunehmen und der Quotient niedriger wird, während die Polarisation dieselbe bleibt. 2. Sowohl feiner wie grober Brei war für die Endresultate der Krause'schen Methode bei den mitgetheilten Versuchen mit gleichem Erfolge anzuwenden. Doch bedarf diese Frage im Allgemeinen noch der weiteren Prüfung. 3. Auch die Dauer der Digestionszeit (die Entlüftung mitgerechnet) bewirkt ein allmähliches Ansteigen des Gehalts an Trockensubstanz im Digestionssaft und ein merkbares Sinken des Quotienten. Die Einführung einer Minimal- oder Maximaldigestionszeit wäre daher zu empfehlen. 4. Gegenüber dem alten Saftverfahren zeigt die Krause'sche Methode (bei 90°) eine durchschnittlich 5—7 Einheiten niedrigeren Quotienten. 5. Wegen ihrer leichteren Handhabung und der Vermeidung der Entlüftung dürfte eine nach volumetrischem Princip in der Weise der Sachs-Le Docte'schen abgeänderte Krause'sche Methode der ursprünglichen in manchen Fällen vorzuziehen sein.

v. Wm—

#### Holde und Stange. Der Cholesteringehalt der Rinderfussöle. (Mitth. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. 18, 255.)

Der Bedarf an schwer erstarrenden Rinderfussölen als Rostschutzmittel für Waffen ist z. Z. ein derartig grosser, dass derselbe aus den in Deutschland zu gewinnenden derartigen Ölmengen schwerlich gedeckt werden kann. Die Handelsproducte sind z. Z. auch vielfach mit billigeren Pflanzenölen versetzt. Unter 26 im letzten Jahr in den Kgl. Versuchsanstalten geprüften Handelsproben sogenannter reiner Knochenöle waren 18 mit Pflanzenölen mehr oder weniger stark verfälscht und nur 8 zweifellos rein.

Während in den bisherigen Lieferungsbedingungen die Zeitdauer der Abkühlung auf den vorgeschriebenen Kältegrad, bei dem die Öle flüssig bleiben sollen, auf ein oder zwei Stunden beschränkt ist, empfehlen Verf., eine Abkühlungsdauer von mindestens fünf Stunden vorzuschreiben; es scheint ihnen dann aber auch eine Höherlegung des für die Prüfung vorzuschreibenden Kältegrades (nach 0° zu) nicht unzweckmässig. Verf. zeigen alsdann weiter, dass an der Stichhaltigkeit der Cholesterinprobe bei Prüfung der Rinderfussöle auf Gegenwart pflanzlicher Öle ebensowenig wie bei der Prüfung sonstiger thierischer Fette gezweifelt werden kann.

Der Schmelzpunkt des Cholesterins von zehn der untersuchten (zum Theil in den Versuchsanstalten selbst hergestellten) elf reinen Öle lag zwischen 145—147° C., bei einem zwischen 147 bis

148° C. Die erhaltenen Schmelzpunkte liegen also den älteren Befunden von Salkowski, E. Schulze u. s. w. näher als denen von Bömer; doch ist dieser Thatsache keine Bedeutung beizulegen. Bei den verfälschten Ölen gingen die Schmelzpunkte von 143—144° bis 130—131° C. herunter. Bei allen reinen Ölen war die Krystallform des Cholesterins diejenige von rhombischen Täfelchen, die in einzelnen Fällen langgestreckt waren. Bei sämtlichen verfälschten Ölen zeigten sich entweder nur die meist nadelförmig langgestreckten mit bestimmten Abdachungen an den Enden versehenen Phytosterinformen oder diese neben den Cholesterinformen. Oft waren die Krystalle verzerrt oder zertrümmert, und verweisen Verf. zur Orientierung bezüglich derartiger charakteristischer Krystallbilder auf die Arbeiten von Bömer über Cholesterin u. s. w.

Von den elf reinen Ölen zeigten zehn Jodzahlen von 66—74, eines 77,6. Von vierzehn verfälschten Ölen zeigten zehn Jodzahlen von 78,3—85,2, vier Öle Jodzahlen von 72—76,5, und gibt somit die Jodzahl immerhin einen gewissen Fingerzeig für die Beurtheilung.

Von den elf reinen Ölen zeigten neun Verseifungszahlen von 196—199, zwei Öle von 194 bis 195. Von vierzehn verfälschten Ölen zeigten fünf Öle Verseifungszahlen von 194,5—197, die übrigen von 183—193, meist unter 193.

Da von den zur Verfälschung in Frage kommenden Ölen nur Rüböl die Verseifungszahl herabdrückt, so dürfte dieses Öl als Hauptverfälschungsmittel anzusprechen sein. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch erhitzte Baumwollsaatöle — in einem Falle wurde eine schwache Cottonölreaction nach Halphen bemerkt — oder andere pflanzliche Öle von höherer Verseifungszahl dann und wann zur Verfälschung benutzt werden. —g.

#### J. Marcusson. Versuche zur Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Öl mit Mineralöl. (Mitth. d. Kgl. Techn. Versuchsanstalten 18, 261.)

Bei dem Benedikt'schen Verfahren der Trennung höherer Alkohole von Mineralölen geht ein mehr oder weniger erheblicher Theil der letzteren in die Essigsäureanhydridlösung über. Dabei stellen sich aber häufig, wie weitere Versuche gezeigt haben, harzartige Massen ein (— wahrscheinlich schon ursprünglich im Mineralöl vorgebildet und gelöst enthalten —), aus denen etwa beigemischte höhere Alkohole aus fetten Ölen nicht abgeschieden werden können. Im Anschluss an diese Hinweise beschreibt Verf. zwei neue Wege, welche zur Trennung der höheren Alkohole von Mineralöl eingeschlagen werden können.

1. Das Gemisch von fettem Öl und Mineralöl werde verseift, das Unverseifbare aus der wässrigen Seifenlösung mit Äther extrahirt und nach Verjagung des Äthers der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen, bis ein geringer Destillationsrückstand (von ursprünglich 200 ccm Mischung ca. 3 ccm) verbleibt. Die Erhitzung ist so zu regeln, dass die Wärme des Öls 200° C. nicht übersteigt. Aus dem Destillationsrückstande konnten durch mehrfaches Auskochen mit 70-proc. Äthylalkohol die höheren Alkohole ausgezogen werden. Die gleichzeitig im Rückstand enthaltenen

hochsiedenden Mineralölantheile sind darin ausserordentlich schwer löslich. Aus der weingeistigen Lösung krystallisiren die Alkohole nach dem Erkalten aus und können dieselben durch den Schmelzpunkt näher gekennzeichnet werden.

2. Das unter 1. beschriebene Verfahren ist aber nur für Gemische von fettem Öl mit dünnflüssigen, verhältnissmässig leichtflüchtigen Mineralölen verwendbar; es versagt bei Gegenwart dicker Maschinen- und Cylinderöle, da bei den hohen, zum Übertreiben des Mineralöls erforderlichen Wärmegraden die Alkohole mit übergehen. Für derartige Mischungen empfiehlt Verf., durch Lösen in Äther und Wiederausfällen des grössten Theils des angewandten Productes mit Äthylalkohol die höheren Alkohole zunächst in der alkoholisch-ätherischen Lösung anzureichern. Aus dieser sind durch Eindampfen zunächst auch noch weitere Ölantheile zur Abscheidung zu bringen. Darauf werden die noch in Lösung verbliebenen Stoffe zur Abscheidung der höheren Alkohole mit alkoholischer Lauge gekocht und die unverseiften Alkohole mit Äther aus der Seifenlösung ausgezogen. Der nach Abdestilliren des Äthers verbleibende Rückstand ist dann wiederum nach 1. mit 70-proc. Äthylalkohol auszukochen. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich alsdann wiederum die höheren Alkohole aus.

—g.

## Physiologische Chemie.

### W. Küster. Ueber die Constitution der Hämatinsäuren. (Liebig's Annalen 315, 174.)

Die wichtigsten Resultate dieser Mittheilung hat Verf. bereits früher (vgl. diese Zeitschr. 1900, 1294) veröffentlicht. Hier möge erwähnt werden, dass die in dem dort erwähnten Product  $C_8H_9NO_4$  nachgewiesene Säureimidgruppe nicht schon im Hämatin enthalten sein kann, da dasselbe bei der Behandlung mit Natronlauge kein Ammoniak abspaltet. Die Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{—CO—} \\ \text{—CO—} \end{array} \text{NH}$$
 bildet sich demnach erst bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig und kann daher entweder durch die oxydirende Wirkung der Chromsäure oder durch eine durch die Essigsäure bewirkte hydrolytische Spaltung entstanden sein. Wäre das letztere der Fall, so müsste auch das von Nencki aus Hämin durch Behandlung mit Eisessig und gasförmiger Bromwasserstoffsäure erhaltene Hämatoporphyrin die Imidgruppe enthalten. Sie entwickelt aber beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls kein Ammoniak, und damit ist der Beweis geliefert, dass das Säureimid als Oxydationsproduct gebildet wird. Ist nun die Hämatinsäure, wie bereits erwähnt, ein Maleinsäurederivat, so muss auch das Hämatin

den Complex

$$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ | \quad \quad | \\ \text{—C—C—} \end{array} \text{NH}$$

enthalten, also ein

Pyrrolabkömmling sein. Dafür spricht auch, dass das Hämatin bei der trockenen Destillation und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Pyrrol bildet und dass aus Hämin beim Reduciren mit Zinn und Alkohol eine flüchtige Verbindung entsteht, welche einen Fichtenspan röthet. Die Entstehung des Imids  $C_8H_9NO_4$  tritt somit in Analogie mit der Um-

wandlung des Pyrrols in Dibrommaleinsäureimid, wie auch umgekehrt Succinimid durch energische Reduction in Pyrrol bez. hydrirtes Pyrrol übergeführt werden kann. *Kl.*

### M. Nencki und Zaleski. Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. (Berichte 34, 997.)

Beim Erhitzen verschiedener Derivate des Chlorophylls entsteht nach Schunk und Marchlewski ein rother, Phylloporphyrin genannter Farbstoff. Letzterer besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}ON_2$  und unterscheidet sich von dem Hämatoporphyrin  $C_{16}H_{18}O_3N_2$  durch einen Mindergehalt von zwei Sauerstoffatomen. Es schien daher möglich, die beiden Verbindungen durch Reduction bez. Oxydation in einander überzuführen.

Verf. haben zu diesem, übrigens bisher nicht erreichten Zweck das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Hämatoporphyrins, das Hämin, mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium reducirt, wobei nach einiger Zeit die zunächst erhaltene dunkelrothe Lösung intensiv hellroth wird. Wenn die Flüssigkeit jetzt in einen grossen Überschuss von Wasser eingetragen und die Jodwasserstoffsäure mit Natronlauge neutralisirt wird, so scheidet sich ein rother Niederschlag ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heisser, stark verdünnter Salzsäure in braunrothen Nadeln erhalten wird. Diese Verbindung ist das Chlorhydrat einer Base  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , welche Verf., da sie ihrer Zusammensetzung nach zwischen dem Hämato- und dem Phylloporphyrin steht, als Mesoporphyrin bezeichnen. Beim Behandeln des Salzes mit verdünnter Natronlauge und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Essigsäure erhält man einen amorphen Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit Alkohol sehr kleine Krystalle des freien Mesoporphyrins liefert.

Mesoporphyrin wird durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure oxydirt, wobei ein grüner Farbstoff entsteht. Das salzsaure Salz dieser Verbindung entspricht der Formel  $C_{16}H_{18}O_3N_2Cl_2$  und bildet dunkelgrüne Krystallnadeln, die freie Verbindung ist amorph. Sie ist jedenfalls als Monochlorhämatoporphyrin aufzufassen.

Verwendet man bei der Darstellung des Mesoporphyrins zu starke Jodwasserstoffsäure oder setzt das Erwärmen längere Zeit fort, so entsteht neben demselben eventuell auch als einziges Reductionsproduct ein sauerstofffreier, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper der Formel  $C_8H_{13}N$ , das Hämpyrrol. Die Verbindung bildet ein farbloses Öl, welches in seinem schwachen Geruch gleichzeitig an Skatol und Naphtalin erinnert, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbt, auch mit Pikrinsäure und Sublimatlösung Niederschläge giebt, sich also ganz wie ein Pyrrol derivat verhält, wie denn auch W. Küster vor Kurzem (siehe vorstehend) nachgewiesen hat, dass die Häminkörper nahe Beziehungen zur Pyrrolgruppe besitzen.

Dieses Hämpyrrol färbt sich an der Luft bald roth und geht dabei in einen Farbstoff, das

hämato gene Urobilin (die Ursache der Urobilinurie nach Blutergüssen), über. Die naheliegende Vermuthung, dass Hämopyrrol auch im Thierkörper in dieses Urobilin übergeht, haben die Verf. experimentell nachgewiesen. *Kl.*

**E. Buchner. Zymase aus getödteter Hefe.** (Berichte 33, 3307.)

C. J. Lintner hat vor einiger Zeit über Versuche berichtet, bei denen er Hefe getrocknet, gemahlen und mit Wasser extrahirt hatte. Das Filtrat hatte keine Gährwirkung. Verf. hat diese immerhin gegen die Zymasetheorie sprechenden Versuche wiederholt, hat aber aus der durch Trocknen getödteten Hefe einen Presssaft erhalten, welcher deutliche und recht erhebliche Gährwirkung zeigte. Die Hefe wurde zu diesem Zweck zunächst  $2\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden bei  $35-100^{\circ}$  und 30 mm Druck, dann durch 5—10 stündiges Trocknen bei  $98-110^{\circ}$  im Wasserstoffstrom getrocknet. Controlversuche, bei denen die so behandelte Hefe auf Bierwürze ausgesät wurde, lieferten auch bei andauernder Beobachtung den Beweis, dass vollständige Sterilisation erzielt war. — Die erhaltene Kohlensäuremenge betrug  $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$  der bei Verwendung von Presssaft aus frischer Hefe gewonnenen Menge. *Kl.*

**R. Albert. Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymasewirkung.** (Berichte 33, 3775.)

Es ist früher festgestellt worden, dass das gährerregende Enzym aus Hefepresssaft durch Alkoholäther ausgefällt werden kann. Auch aus frischer Hefe kann man in ähnlicher Weise ein gährkräftiges, von lebenden Zellen freies Präparat erhalten, wenn man sie durch Coliren und Auspressen möglichst von Wasser befreit, durch ein Haarsieb streicht und dann 250 g dieser Masse in ein Gemenge von 3 Liter absolutem Alkohol und 1 Liter Äther einträgt. Man erhält so 90 g eines gelblichen Pulvers, dessen Sterilität durch Einimpfen in Bierwürze und durch Methylenblaufärbung bewiesen wurde. Die Masse giebt mit der fünffachen Menge 20-proc. Rohrzuckerlösung lebhaft Kohlensäure. Die Quantität der erhaltenen Kohlensäure ist wesentlich grösser wie die aus der gleichen Hefemenge durch Presssaft erhaltene. Während z. B. 500 g Schultheiss-Hefe ca. 200 ccm Presssaft und dieser besten Falls 20 g Kohlensäure lieferte, entwickelt dieselbe Menge Hefe, in oben beschriebener Weise behandelt, 99 g. — Eine gährkräftige wässerige Lösung kann aus dem Product nicht erhalten werden, weil die Zellwände intact

bleiben; man erhält eine solche auch ohne hydraulische Presse, wenn man Hefe mit der doppelten Menge Quarzsand im Mörser erst trocken, dann unter Zusatz von Wasser verreibt und die Masse abnutschet. Die erhaltene stark verdünnte Lösung wird zweckmässig zunächst mit Ätheralkohol behandelt, welcher ein gelbliches, sehr gährkräftiges Pulver abscheidet. *Kl.*

**O. Emmerling. Synthetische Wirkung der Hefemaltase.** (Berichte 34, 600.)

Croft Hill hat vor einigen Jahren mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Maltase auf Traubenzuckerlösungen Maltose zu erhalten. Die normale hydrolytische Spaltung der Maltose, welche bekanntlich zu 2 Mol. Glukose führt, sollte also hier, noch dazu unter Einwirkung des die Spaltung verursachenden Enzyms in umgekehrter Richtung verlaufen, ein Resultat, das zwar auffallend war, immerhin aber möglich erschien, weil die Hydrolyse der Maltose durch Enzyme bekanntlich keine vollständige ist und deshalb von vornherein mit der Möglichkeit gerechnet werden musste, dass die Unvollständigkeit der Reaction durch einen Gleichgewichtszustand veranlasst wird, der durch die Umkehrbarkeit der Umsetzung begründet sein konnte. Immerhin sind die Versuche angezweifelt und deshalb vom Verf. wiederholt worden. Dabei fand letzterer, dass Hefemaltase thatsächlich condensirend auf Glukose wirkt; als Hauptproduct entstehen dabei Dextrine, in geringerer Menge allerdings auch ein Disaccharid, welches aber nicht Maltose, sondern Isomaltose darstellt, das bekanntlich schon von E. Fischer durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Glukose erhalten worden war. Zur Isolirung des entstandenen Disaccharids hat Verf. die Eigenthümlichkeit gewisser Hefarten benutzt, nur Glukose, nicht aber Maltose zu vergähren, und das Verfahren so geleitet, dass die Versuchslösung, welche bis zur constanten Drehung der Wirkung des Enzyms ausgesetzt war (ca. 2 Monate), zur Zerstörung desselben aufgekocht und dann bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung mit maltasefreier Hefe vergohren wurde. Die stark concentrirte Lösung wurde nun durch Alkohol von den entstandenen Dextrinen befreit und das Disaccharid aus der Lösung als Osazon abgeschieden. Letzteres zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Isomaltosazons ( $149-152^{\circ}$ ); das von Hill erhaltene Osazon vom Schmp.  $178-180^{\circ}$  stellte jedenfalls ein Gemenge des ersteren mit Glukosazon dar. *Kl.*

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Reinigen von Kieselerde, Silicaten etc. von Eisen.** (No. 120 832. Vom 7. November 1899 ab. William Windle Pilkington in Prescott und William Reginald Ormandy in St. Helens (Lancaster, Engl.).)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Reinigen von Kieselerde, Silicaten, Thonerde oder Mischungen derselben von Eisen, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Materialien in fein zerkleinerter Form mit kohlenstoffhaltigem, zweckmässig gasförmigem Brennstoff erhitzt, bis die Eisenverbindungen zu metallischem Eisen reducirt sind, worauf der grössere Theil des Eisens mittels magnetischer Vorrich-