Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 1. Juni 1895. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 44.) No. 13. Jahrgang XIX.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ein Vorlesungsversuch.

Von J. Volhard.

Unter Hinweis auf ein von dem Verf. angegebenes Experiment zur Demonstration der Thatsache, dass die Luft durch Aufnahme eines verbrennenden Körpers an Gewicht zunimmt, wird eine Methode beschrieben, welche zeigen soll, dass das gasförmige Verbrennungsproduct der Kohle wirklich Kohle enthält. In ein Stück dünnwandiges Verbrennungsrohr, unten zu einer Schlauchspitze verjüngt und rechtwinklig umgebogen, oben mit dem Sauerstoffbehälter in Verbindung, bringt man einige Stücken gut ausgeglühte Sprengkohle, nachdem man sie vorher angezündet hat, und setzt das Rohr mit dem Sauerstoffbehälter rasch in Verbindung. In dieser Weise kann man aus einer Flasche, welche mit dem die verbrennende Kohle enthaltendem Rohr verbunden ist, die Luft sehr rasch durch die Verbrennungsproducte der Kohle verdrängen, so dass ein in die Flasche gehaltener brennender Span erlischt und das Gewicht der Flasche gegen die Tara mit atmosphärischer Luft bei ca. 1200 ccm Inhalt um etwa 0,5 g zunimmt. Die Gewichtszunahme des Sauerstoffs bei der Bildung gasförmiger Oxyde, sowie auch die Thatsache, dass der verbrannte Körper Bestandtheil des gasförmigen Verbrennungsproductes geworden ist, lassen sich auch sehr gut demonstriren bei der Verbrennung des Schwefels. In einen Kolben von $^5/_4$ l Inhalt leitet man Sauerstoff ein, bis alle Luft verdrängt ist. Man verstopft den Kolben und bestimmt die Tara. Durch einen auf die Flasche gut passenden Gummistopfen und einen dicken Korken hat man den Stiel eines eisernen Löffels und ein etwas Quecksilber enthaltendes Manometerrohr gesteckt. Der Apparat wird am Kork durch ein Stativ festgehalten. In das Löffelchen bringt man etwas über 1 g Schwefel. Nach dem Entzünden desselben nimmt man von der mit Sauerstoff gefüllten Flasche den Stopfen ab, fährt mit der Flasche rasch über den Löffel mit brennendem Schwefel und drückt den Hals der Flasche fest über den eingespannten Gummistopfen. Nach dem Erkalten zeigt sich eine Verminderung des Druckes um 6—7 cm Quecksilber. Wenn der Schwefel verbrannt ist, lässt man soweit abkühlen, dass der Druck aussen und innen gleich ist, nimmt dann die Flasche ab, verschliesst sie mit dem Stopfen, mit dem sie beim Tariren verschlossen war, und setzt sie wieder auf die Waage. Die Gewichtszunahme beträgt für ca. 1400 ccm Sauerstoff ca. 1 g. Zum Nachweise des Schwefels schüttelt man die Flasche mit etwas Wasser aus und giesst die Lösung in eine kochende Lösung von phosphoriger Säure. Hierbei wird der Schwefel ausgeschieden. (Lieb. Ann. Chem. *1895.* **284**, 345.) β

Ueber Farbe, spec. Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes. Von W. Spring. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[1]) mitgetheilt worden. (Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* **8**, 424.)

2. Anorganische Chemie.

Chromate der seltenen Erden: Thoriumchromate.

Von Chase Palmer.

Abweichend von den Angaben von Chydenius, dass beim Eindunsten einer Lösung von Thoriumhydroxyd in Chromsäure über Schwefelsäure ein in Wasser lösliches Thoriumchromat mit 8 Mol. Krystallwasser erhalten werde, und dass Kaliumdichromat in der Lösung von Thoriumchlorid erst einen Niederschlag hervorruft, wenn dieselbe mit Ammoniak neutralisirt wird, indem sich ein basisches Thoriumsalz ausscheidet, erhielt Verf. nicht nur ein schwerlösliches Salz von der Zusammensetzung des normalen Thoriumchromats, das sich sofort aus einer Lösung von Thoriumhydroxyd in Chromsäure abscheidet, sondern er fand auch, dass dieselbe Verbindung durch Kaliumdichromat aus einer Lösung von Thoriumnitrat niedergeschlagen wird ohne Anwendung eines neutralisirenden Alkalis. Auch Kaliumchromat giebt dieselbe Verbindung aus einem löslichen Thoriumsalz. (Amer. Chem. Journ. *1895.* **17**, 374.) z

Die Schwermetalle der Bichromsäure.

Von Gerh. Krüss u. Oskar Unger.

Die Bichromate der Schwermetalle sind nach den Untersuchungen von Maus, Malaguti und Sarzeau und Freese zwar in wässeriger Lösung beständig, können aber im Allgemeinen nicht in krystallisirter oder krystallinischer Form erhalten werden. Nur das Bleibichromat war von Preis und Rayman durch Auflösen von Bleimonochromat in concentrirter heisser Chromsäure und Erkaltenlassen in krystallisirter Form erhalten werden und ebenso das Kupferbichromat von Droege durch Auflösen von Kupferhydroxyd in concentrirter Chromsäure beim Verdunsten der Lösung. Da Freese und Balbiano diese Angaben bestritten haben, wiederholten Verf. die Versuche und zwar mit einem bestätigenden Resultate. Ihre Versuche zur Darstellung anderer Schwermetallbichromate bestätigten die früheren Angaben, dass diese Verbindungen im Allgemeinen nur als Syrupe zu erhalten sind, dagegen gelang es, Metallbichromate mit Quecksilbercyanid zu wohlbeständigen Verbindungen zu combiniren, die an Krystallisationsfähigkeit dem Kaliumbichromat nicht nachstehen. Die Existenz derselben ist auch desshalb interessant, weil Quecksilbercyanid durch Chromsäure und bichromsaure Salze leicht zerstört wird. Verf. stellten nun folgende Doppelsalze der Schwermetallbichromate mit Alkalibichromaten dar. Kobalt-Ammoniumbichromat $CoCr_2O_7(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$, Cadmium-Kaliumbichromat $CdCr_2O_7.K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$, Kupfer-Ammoniumbichromat $2\,CuCr_2O_7\,3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 6\,H_2O$, alsdann die folgenden Doppelsalze von Bichromaten mit Quecksilbercyanid: Silberbichromat-Quecksilbercyanid $Ag_2Cr_2O_7Hg(CN)_2$, Kobaltbichromat-Quecksilbercyanid $CoCr_2O_7 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$, Nickelbichromat-Quecksilbercyanid $NiCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$, Cadmiumbichromat-Quecksilbercyanid $CdCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$, Zinkbichromat-Quecksilbercyanid $ZnCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$, Kupferbichromat-Quecksilbercyanid $CuCr_2O_7Hg(CN)_2 + 5\,H_2O$.

Aus der Beständigkeit dieser Bichromat-Quecksilbercyaniddoppelsalze ist bezüglich ihrer Constitution zu schliessen, dass der verfügbare Sauerstoff der Bichromsäure nicht auf den Kohlenstoff des Quecksilbercyanids einwirken kann. Nun zerfallen alle „echten" Doppelsalze — nach allgemeiner Anschauung — bei der Auflösung in Wasser in ihre Componenten, also hier Quecksilbercyanid und Schwermetallbichromat, wonach die Bedingungen zu einem raschen Zerfall der Substanzen gegeben waren. Die naheliegende Annahme zur Erklärung der Siedebeständigkeit der betreffenden Lösungen, die Annahme eines complexen Ions $Cr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2$ wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung unhaltbar gemacht. Als ein weiterer Erklärungsversuch wird angeführt, dass auch die echten Doppelsalze in concentrirten Lösungen Doppelmolecüle bilden, wobei die Lösung in Bezug auf die dissociirten, also noch reactionsfähigen Componenten stets verdünnt bleibt und die Zersetzung nicht eintritt. Schliesslich wird auf den gleichen Krystallwassergehalt der beschriebenen Verbindungen und der Sulfate derselben Metalle hingewiesen:

$CoCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$	$CoSO_4 + 7\,H_2O$
$NiCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$	$NiSO_4 + 7\,H_2O$
$ZnCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$	$ZnSO_4 + 7\,H_2O$
$CdCr_2O_7\,2\,Hg(CN)_2 + 7\,H_2O$	$(Cd, Mg)SO_4 + 7\,H_2O$
$CuCr_2O_7Hg(CN)_2 + 5\,H_2O$	$CuSO_4 + 5\,H_2O$
$Ag_2Cr_2O_7Hg(CN)_2$	Ag_2SO_4.

(Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* **8**, 452.) z

Ueber das Atomgewicht des Molybdäns.

Von Karl Seubert u. William Pollard.

Mit Hülfe der neulich[2]) mitgetheilten acidimetrischen Bestimmung der Molybdänsäure haben Verf. das acidimetrische Aequivalent des reinen Molybdänsäureanhydrids und damit auch das Atomgewicht des Molybdäns neu bestimmt. Für das Atomgewicht des Molybdäns wurden auf diesem Wege die Werthe erhalten 95,734, 95,708, 95,757 (Max.), 95,749, 95,720, 95,740, 95,723, 95,694, 95,686 (Min.), 95,740, 95,688, als Mittel 95,722, nach Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum zu 95,729 (H = 1). Durch Reduction des Molybdäntrioxydes mit Wasserstoff erhielten die Verf. für das Atomgewicht des Molybdäns die Werthe 95,736 (Min.), 95,777, 95,756, 95,741, 95,813 (Max.), deren Mittelwerth 95,772 auf den leeren Raum reducirt den Werth 95,735 ergiebt. Die nach beiden gegenseitig unabhängigen Methoden gewonnenen Resultate stimmen sehr befriedigend mit einander überein. Aus der Zusammenstellung der folgenden Bestimmungen: Dumas (MoO_3 : Mo) 95,65, Debray (Synthese des Ag_2MoO_4) 95,78, Liechti und Kempe (MoS_2 : 2 AgCl) 95,73 und ($MoCl_5$: MoS_2) 95,79, Smith und Maas (Na_2MoO_4 : 2 NaCl) 95,85 und (Na_2MoO_4 : 2 AgCl) 95,86, Seubert und Pollard (MoO_3 : 2 AgCl) 95,73 und (MoO_3 : Mo) 95,74 ergiebt sich das Mittel 95,77, das Verf. mit

[1]) Chem.-Ztg. *1895.* 19, 429.

[2]) Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* **8**, 296.

Berücksichtigung der zweiten Decimale auf 95,8 abrunden, welche Zahl zugleich das Mittel aus den Ergebnissen der beiden neuesten vorliegenden Bestimmungen des Atomgewichtes des Molybdäns darstellt. Wir dürfen annehmen, dass das Atomgewicht Mo = 95,8 auf etwa 0,1 Einheiten vom Atomgewicht des Wasserstoffs oder auf $^1/_{10}$ Proc. seines eigenen Werthes genau ermittelt ist und somit den besser bestimmten stöchiometrischen Constanten sich anschliesst. Erhöhte Sicherheit erhält dieser Werth dadurch, dass er nach so verschiedenen, von einander unabhängigen Methoden gewonnen ist. (Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* 8, 434.) *z*

Ueber die Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Von Ad. Lieben. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[3]) mitgetheilt worden. (Monatsh. Chem. *1895.* 16, 211.)

3. Organische Chemie.

Ueber Thiamine.

Von Felix Lengfeld und Julius Stieglitz.

Die Verf. haben das Tetraäthylthiodiamin $S[N(C_2H_5)_2]_2$ dargestellt, indem sie zu 4 Mol. in Ligroïn gelöstem und stark abgekühltem Diäthylamin tropfenweise 1 Mol. Schwefeldichlorid, in Ligroin gelöst, zufliessen liessen; das vom Niederschlage abfiltrirte und von Ligroin befreite Oel wird durch Rectification gereinigt. Es siedet dann unter 19 mm Druck bei 87—87,5°, ist kaum gelblich gefärbt, von nicht unangenehmem Geruche. Es ist leichter als Wasser und wird nur langsam davon angegriffen. An der Luft färbt es sich dunkler und nimmt einen unangenehmen Geruch an. Durch Säuren wird das Thiamin unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt. Das Tetraäthylthiodiamin ist ein Diamid der symmetrischen Unterschwefligsäure $S(OH)_2$. Nach der Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung hat der Körper die Zusammensetzung $S[N(C_2H_5)_2]_2$ und seine Zusammensetzung bestätigt die angezweifelte Thatsache, dass Zweifachchlorschwefel ein einfacher Körper ist.

$$SCl_2 + 4NH(C_2H_5)_2 = S[N(C_2H_5)_2]_2 + 2N(C_2H_5)_2H_2Cl.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1895.* 28, 575.) *β*

Ueber krystallisirte Kupferferrocyanide.

Von J. Messner.

Das durch Mischen von Kupfersulfatlösung mit Ferrocyankaliumlösung erhaltene Ferrocyankupfer enthält immer Kali, das selbst durch längeres Digeriren mit Kupfersulfatlösung nicht zu entfernen ist. Ein kalifreies Ferrocyankupfer erhält man nur durch Fällung von Kupfersulfat mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Giebt man Ferrocyankaliumlösung in überschüssige Kupfersulfatlösung, so erhält man ein kaliärmeres Präparat, als wenn man Kupfersulfatlösung in überschüssige Ferrocyankaliumlösung giebt. Reines Ferrocyankupfer, durch Fällen mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhalten, ist braun, während ein mit Ferrocyankalium gefälltes rothbraun, der beim Eintragen von Kupfersulfat in kochende überschüssige Ferrocyankaliumlösung erhaltene Niederschlag fast ziegelroth und sehr kalihaltig ist. Die kalihaltigen Niederschläge enthalten neben amorphem Ferrocyankupfer zwei krystallisirte Verbindungen, die schon aus der heissen Mutterlauge auskrystallisirend in den Niederschlag gehen, es sind Kaliumcupriferrocyanid und Kaliumcuproferrocyanid, die sich aus dem Niederschlag nicht auswaschen lassen, da sie völlig unlöslich sind. Aehnliche Verbindungen erhält man, wenn man den Blausäurerückstand, das Kaliumferroferrocyanid mit Ferri- oder Cuprisalzlösung kocht und den entstehenden violetten Körper, der bei Anwendung von Kupfersalz Kupfer enthält und wahrscheinlich die Zusammensetzung $K_2CuFe_2[Fe(CN)_6]_2$ hat mit Kaliumcarbonat zersetzt, aber die erhaltenen Krystalle liessen sich nicht trennen. Dagegen wurde eine reine Krystallisation erhalten von der Zusammensetzung $Na_2CuFe(CN)_6$ bei der Zersetzung mittelst Natriumcarbonat. Dies krystallisirte Natriumcupriferrocyanid und die beiden krystallisirten Verbindungen, die beim Kochen von Ferrocyankalium und Ferrocyankupfer entstehen, veranlassten Verf. zur Darstellung einer Reihe krystallisirter Kupferferrocyanide von den allgemeinen Formeln $X_2CuFe(CN)_6$ und $X_2Cu_2Fe(CN)_6$ und zwar der Alkali-, Ammonium-, Magnesium- und Erdalkaliverbindungen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* 8, 368.) *z*

Beitrag zur Kenntniss der Pyrogallussäure.

Von R. Godeffroy.

Durch Vermischen von wässeriger Pyrogallollösung mit einer Lösung von Baryumhydroxyd im Ueberschusse erhält man nach kurzer Zeit farblose, lange, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, die bei der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort schwarz werden, ohne dass sich jedoch ihre Krystallform verändert. Einmal schwarz geworden, verändern sich die Krystalle nicht weiter, sie besitzen annähernd die der Formel $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\ O\\ O\end{matrix}\right.\!\!>Ba + 4\,H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

Die Krystalle des Baryumpyrogallats sind in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, sie lösen sich leicht in verdünnten Säuren. Beim Behandeln einer alkoholischen Pyrogallollösung mit Baryumhydroxyd gewinnt man einen weissen krystallinischen Niederschlag, der die oben angegebene Zusammensetzung mit 3 Mol. Wasser besitzt. Mit Calcium-, Magnesium- und Strontiumhydroxydlösungen liessen sich krystallinische Verbindungen nicht gewinnen. (Mittheil. technolog. Gew.-Mus., Wien *1895.* 5, 151.) *β*

[3]) Chem.-Ztg. *1895.* 19, 408.

Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

Von Adolf Baeyer und Ferdinand Henrich.

Die Arbeit bildet eine Ergänzung zu den Untersuchungen von Beckmann und Pleissner. Letztere konnten eine Bisulfitverbindung des Pulegons nicht gewinnen. Nach Angaben der Verf. entsteht eine solche, wenn man nach Semmler's Verfahren 100 ccm Oleum Pulegii mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50—60 ccm Alkohol stehen lässt; die Verbindung krystallisirt in langen verfilzten Nadeln. Zur Isolirung des Pulegons wendet man am besten Kalilauge an, äthert nach dem Erwärmen damit aus und destillirt im Vacuum. Das reine Pulegon siedet unter 15 mm Druck bei 100—101° und bildet den Hauptbestandtheil des Ol. Pulegii. Es zeigte eine optische Drehung von $[\alpha]_D = +22{,}94$, bildet ein nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 172° schmelzendes Semicarbazid, welches durch verdünnte Säuren zersetzt wird. Durch Einwirkung von Eisessigchlorwasserstoff lässt sich ein Hydrochlorpulegon gewinnen, welches centimetergrosse, bei 24—25° schmelzende Krystalle bildet; es ist weit beständiger als das Hydrobrompulegon. Das Nitrosopulegon, welches durch Einwirkung von 1 ccm Amylnitrit auf 2 ccm Pulegon oder 2 ccm Ol. Pulegii in Ligroïn und Eintauchen eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes in die mit Eis gekühlte Mischung erhalten wird, ist sehr charakteristisch, seine Bildung kann zur Identificirung des Poleyöles dienen. (D. chem. Ges. Ber. *1895.* 19, 652.) *β*

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele.[4])

Von O. Wallach.

Zur Kenntniss des Fenchons.

Mitbearbeitet von G. Holste, J. Schwalm und A. Wicke.

Identität des Cymols aus der Harzessenz und des Cymols aus Fenchon. Der Verf. hat bereits früher nachgewiesen, dass das Fenchon unter denselben Bedingungen, unter welchen Camphor *p*-Cymol liefert, in *m*-Cymol übergeführt wird. Kelbe hat beobachtet, dass *m*-Cymol als Spaltungsproduct von Terpenderivaten auftritt, indem er diesen Kohlenwasserstoff aus Harzessenz darstellte. Harzessenz-Cymol und Cymol aus Fenchon stimmen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften überein. Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *m*-Oxypropylbenzoësäure neben einer bei 99° schmelzenden Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_4$.

Neuer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Tetrahydrofenchen). Durch Reduction von Fenchylalkohol, Fenchon oder Fenchylamin mit Jodwasserstoff und Phosphor wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, welcher zwischen 160—165° siedet und dessen spec. Gewicht bei 22° 0,7945 beträgt. $n_D = 1{,}4370$. Der Kohlenwasserstoff ist der aus Pinenchlorhydrat erhältlichen Verbindung $C_{10}H_{20}$ sehr ähnlich.

Fenchocarbonsäure. Durch Auflösen von Fenchon in wasserfreiem Aether, Zusatz von Natriumdraht und Einleiten von Kohlensäureanhydrid, wurde eine sehr schwer zu reinigende Säure erhalten, welche bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid eine neue, aus Aether in schönen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzp. 173—174° liefert. Dieselbe ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirbar. Sie ist ungesättigt, optisch activ (linksdrehend). Das Silbersalz ist in Alkohol und Aether löslich. Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{16}O_2$. Näheren Aufschluss über die Bildung dieser Säure sollen weitere Untersuchungen bringen.

Fenchylalkohol und Fenchen. Bei der Darstellung der Fenchocarbonsäure werden reichliche Mengen von reinem Fenchylalkohol gebildet. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 45°. Bei Ueberführung des Alkohols in Fenchon durch Behandlung mit Chlorphosphor und Zerlegen des Chlorids mit Hülfe von Basen oder durch directe Wasserentziehung mittelst Phosphorsäureanhydrids werden stets sehr geringe Ausbeuten erzielt, weil sich der Fenchylalkohol sehr leicht mit den Säuren des Phosphors verestert. Am besten eignet sich zur Bereitung des Fenchens das Fenchylchlorid, wenn auch die Ausbeute hierbei immer noch unbefriedigend ist. Bei der Oxydation des Fenchens wurde eine bei 152° schmelzende Säure gewonnen, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ zeigte, während eine früher unter gleichen Bedingungen dargestellte Säure von gleicher Zusammensetzung bei 137—138° schmolz. Als Nebenproduct der Oxydation wurde ein dem Camphor sehr ähnlicher, bei 71° schmelzender und bei 196—200° siedender Körper beobachtet.

α- und *β*-Isofenchonoxim. Beim Behandeln von Fenchonitril $C_9H_{15}CN$ mit alkoholischem Kali entsteht neben Fencholensäure $C_9H_{15}CO_2H$ eine mit Fenchenoxim isomere, bei 113—114° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{17}NO$, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in ein neues Isomeres übergeht, welches bei 137° schmilzt. Die erstere Verbindung (*α*-Oxim) wurde als Fencholensäureamid $C_9H_{15}CONH_2$ erkannt, das zweite Isomere (*β*-Oxim) ist als ein Lactam oder eine dem Carbostyril vergleichbare Verbindung anzusprechen.

[4]) Vgl. Chem.-Ztg. *1884.* 8, 1625; *1885.* 9, 531, 1579; Chem.-Ztg. Repert. *1887.* 11, 87, 142, 280; *1888.* 12, 162, 198, 208; *1889.* 13, 196, 303; *1890.* 14, 231, 304; *1891.* 15, 139, 192; *1892.* 16, 151, 205, 289, 294; *1893.* 17, 194, 249, 283. *1894.* 18, 91, 223, 270.

Zur Ueberführung von Fencholensäureamid in Isofencholenalkohol wird dasselbe in absolutem Alkohol gelöst, mit metallischem Natrium versetzt, das Product mit Dampf destillirt, das Destillat, welches neben Isofencholenalkohol Fencholenamin enthält, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kali getrocknet, bis alle Base gebunden ist, mit Salzsäuregas behandelt, das Chlorhydrat der Base mit Wasser ausgeschüttelt, der Alkohol mit Dampf übergetrieben, mit Potasche getrocknet und rectificirt. Der Isofencholenalkohol siedet bei 218°, das spec. Gewicht beträgt bei 20° 0,927. $n_D = 1,476$. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Alkohol in Eisessiglösung intensiv roth gefärbt.

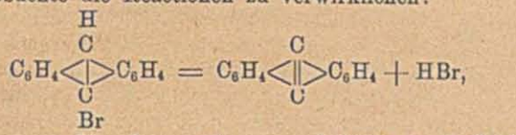
Fenchenol. Der Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ wird bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in ein gesättigtes Oxyd umgewandelt, welches vom Cineol nicht zu unterscheiden ist. Die Verbindung wird Fenchenol genannt; sie siedet zwischen 183—184°, besitzt das spec. Gewicht 0,925 (bei 20°), $n_D = 1,46108$. Für die Bildung dieses Alkohols werden Erklärungen gegeben.

Zum Schluss der Abhandlung wird die Constitution des Fenchons erörtert. (Lieb. Ann. Chem. *1895*. **284**, 324.) β

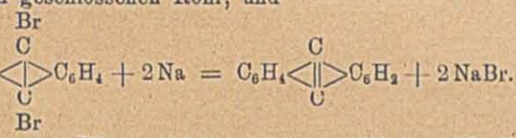
Ueber einige Versuche in der Anthracenreihe.

Von C. E. Linebarger.

Verf. versuchte die Reactionen zu verwirklichen:



durch Erhitzen von Monobromanthracen auf 300°, durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali, wie auch mit festem Aetzkali auf 100—250° im geschlossenen Rohr, und



durch Erhitzen von Dibromanthracen mit metallischem Natrium unter gleichen Umständen und unter Anwendung von Xylol als Lösungsmittel. In allen Fällen wurde aber von krystallisirbaren Substanzen nur Anthracen erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1895*. **17**, 354.) z

Ueber ein neues im Kaffee enthaltenes Alkaloid.

Von P. Paladino.

Die zermahlenen Kaffeebohnen werden längere Zeit in der zehnfachen Menge mit Kalkmilch alkalisch gemachten Wassers gekocht; die so filtrirte Flüssigkeit wird mit überschüssigem Bleiessig versetzt, dann filtrirt, mit Schwefelsäure entbleit, nach einer nochmaligen Filtration auf ein kleines Volum eingedampft und mit Chloroform extrahirt. Nach 10—12-maliger Behandlung mit Chloroform ist das Coffeïn entfernt. Zu der Flüssigkeit wird nun noch etwas Schwefelsäure zugesetzt und durch Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz die Essigsäure verjagt. Der dicke Brei wird mit Wasser behandelt, das Gelöste abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, wieder filtrirt, mit viel Wasser verdünnt, allmälich mit Kalium-Wismuthjodid versetzt und geschüttelt, wodurch der flockige Niederschlag krystallinisch wird. Der gewaschene, in Wasser suspendirte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, aus der filtrirten Flüssigkeit der freie Jodwasserstoff durch Bleicarbonat niedergeschlagen und aus der filtrirten, das Alkaloidjodhydrat enthaltenden Flüssigkeit durch Silberoxyd die Base freigemacht. Nach einer neuen Filtration wird die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und verdampft, wodurch man endlich das Chlorhydrat des Alkaloids in Krystallen erhält. Es bildet, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, farblose Nädelchen, welche an der Luft und am Licht unveränderlich sind und sich in Wasser lösen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht, und schmelzen bei 180° unter Zersetzung. Das freie Alkaloid ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus dem es krystallisirt; es zerfliesst und bräunt sich an der Luft und schmilzt bei 140°. Seine Lösung reagirt schwach alkalisch, wird von den allgemeinen Alkaloidreagentien niedergeschlagen, giebt aber nicht die charakteristischen Reactionen des Coffeïns und des Theobromins. Das neue Alkaloid wird vom Verf. mit dem Namen Coffearin bezeichnet. (Gazz. chim. ital. *1895*. **29**, 1. Vol., 104.) ζ

Ueber einige Quecksilberverbindungen der aromatischen Reihe. Von A. Michaelis. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 588.)

Ueber einige Selenderivate des Anisols und Phenetols. Von Franz Kunckell. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 609.)

Ueber das Diphenylamin-*n*-Oxychlorphosphin. Von Paul Otto. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 613.)

Ueber das *p*-Chloranilin-*n*-Oxychlorphosphin. Von Paul Otto. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 616.)

Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese. Von Friedrich Stolz. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 623.)

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Von Adolf Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. *1895*. **28**, 639.)

4. Analytische Chemie.

Titerbestimmung von Schwefelsäure.

Von F. S. Shiver.

Bei der Gehaltsbestimmung von Schwefelsäure durch Eindampfen mit einem Ueberschuss von Ammoniak, Trocknen des Ammoniumsulfats bei 115° und Wägung muss das Ammoniumsalz beim Eindampfen wiederholt mit starkem Ammoniakwasser wieder angefeuchtet werden, da sonst eine geringe Zersetzung stattfindet. Bei vorsichtiger Ausführung unter wiederholtem Anfeuchten mit Ammoniakwasser ist die Bestimmung der Schwefelsäure als Ammoniumsulfat durchaus zuverlässig. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1895*. **17**, 351.) z

Nachweis von Fluor in Wein.

Von G. Nivière und A. Hubert.

Von dem zu prüfenden Weine macht man 100 ccm mittelst einer Ammoniumcarbonatlösung schwach alkalisch, kocht die Mischung auf und setzt dann 2—3 ccm einer 10-proc. Chlorcalciumlösung hinzu. Hierauf kocht man einige Minuten, filtrirt durch ein glattes Filter, verascht das Filter, vermischt die Asche mit ca. $^1/_3$ ihres Gewichtes präcipitirter Kieselsäure und bringt das Gemisch in einem Reagensglase mit einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und concentr. Schwefelsäure (von 66° Bé.) zusammen. Das Reagensglas ist mit einem Stopfen verschlossen, welcher in einer Durchbohrung ein nach Art der Will-Varrentrapp'schen Röhren geformtes Kugelrohr trägt, das man sich aus Glasrohr von 4 mm Durchmesser anfertigt, indem man 3 Kugeln von 7—10 mm anbläst und das Rohr U-förmig umbiegt. In die mittlere Kugel bringt man 1 Tropfen Wasser. Beim Erhitzen des Reagensglases entweicht bei Gegenwart von Fluor Siliciumfluorid, welches durch Wasser unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure und Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt wird. Bei sehr geringen Mengen von Fluor wird sich keine Trübung in dem Wassertropfen bemerkbar machen; man muss dann das Rohr im Trockenschrank trocknen, mit Alkohol von 95° auswaschen und dann wieder trocknen, man wird dann leicht Spuren von Kieselsäure wahrnehmen können. Das Filtrirpapier ist natürlich auf Fluor zu prüfen; auch muss die Kieselsäure, welche zur Anwendung kommt, sehr fein vertheilt sein, ebenso kommt es auf die richtige Concentration der verwendeten Schwefelsäure sehr wesentlich an. — Das Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Fluors dienen. Man nimmt den Inhalt der Röhre mit Wasser auf, spült ihn sorgfältig auf ein Filter und bringt zu dem Filtrat eine Lösung von Kaliumacetat in sehr verdünntem Alkohol. Die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure enthält etwas Schwefelsäure, welche hierbei in Kaliumsulfat übergeführt wird. Schon eine geringe Menge Alkohol genügt, das Kaliumfluorsilicat auszufällen. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol, der mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist, aus, trocknet und wägt. Durch Multiplication der gefundenen Zahl mit 0,5177 erhält man die in der angewandten Menge des untersuchten Weines vorhandene Gewichtsmenge von Fluor. Allerdings macht sich bei der quantitativen Bestimmung die Anwendung von ca. 1 l Wein nothwendig. Qualitativ lässt sich noch Fluor bei einem Gehalte von 1 g Fluorammonium in 1 hl Wein rasch und sicher nachweisen. (Monit. scient. *1895*. 4. Sér. 9, 324.) γ

Methoden zur Manganbestimmung.

Von W. S. Thomas.

Verf. prüft die beiden volumetrischen Methoden der Manganbestimmung von A. H. Low und von Volhard durch den Vergleich mit der Wägung des Mangans als Manganammoniumphosphat. Nach Low's Vorschrift wurde $^1/_2$ g Mangansulfat, welches nach der gewichtsanalytischen Bestimmung 34,64 Proc. Mangan enthielt, in 500 ccm Wasser gelöst, von denen 50 ccm zu jeder Bestimmung verwendet wurden. Nach Zugabe von Zinkoxyd und Bromwasser zur Fällung des Mangans als Mangandioxyd, Vertreiben des überschüssigen Broms durch Kochen wird der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Zur Lösung wird eine bestimmte Menge titrirter Oxalsäure gegeben und der Ueberschuss der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Zur Bestimmung nach Vollhard wurde das Eisen durch Schütteln mit Zinkstaub entfernt ($3\,ZnO + Fe_2Cl_6 = Fe_2O_3 + 3\,ZnCl_2$) und das Ganze mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, von denen 50 ccm zu jeder Bestimmung verwendet wurden. Nach Zugabe von 250—300 ccm heissen Wassers und Aufkochen wird mit titrirter Kaliumpermanganatlösung das Mangan zu Mangandioxyd oxydirt bis zur bleibenden Röthung. Die Untersuchung ergab, dass die Low'sche Methode durchaus unzuverlässige, diejenige von Volhard mit der gewichtsanalytischen sehr befriedigende Resultate giebt. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1895*. **17**, 341.) z

Die Kupferbestimmung auf nassem Wege.

Von R. S. Dulin.

Für die technische Bestimmung des Kupfers sind 3 Methoden in den Vereinigten Staaten gebräuchlich. 1. die Cyanid-, 2. die Jodid-, 3. die elektrolytische Methode. Die Cyanidmethode besteht in der Zugabe einer

titrirten Cyankaliumlösung zur ammoniakalischen Kupferlösung bis die blaue Farbe verschwindet und entspricht der Reaction

$$(NH_4)_2(NH_3)_2CuO(NO_3)_2 + 4\,KCN + 3\,H_2O = K_2Cu(CN)_4 + 2\,KNO_3 + 4\,NH_4OH.$$

Hierbei ist zu beachten, dass eine immer gleich grosse Menge der zu titrirenden Flüssigkeit verwendet wird, die Lösung vor der Titration die Temperatur des Laboratoriums angenommen hat, und die zugegebene Ammoniakmenge constant ist, andernfalls Fehler bis 5 Proc. und mehr entstehen. Wenn die durch Ammoniak gefällte Eisenmenge gering ist, wird die Lösung abfiltrirt und kann ohne langes Auswaschen titrirt werden. Bei Gegenwart von Mangan kann der Farbenumschlag nicht erkannt werden, weil die Flüssigkeit erst grün, dann schwarz erscheint. Gegenwart von Calcium verursacht beträchtliche Fehler, während Magnesium, sowie Antimon und Arsen keinen merklichen Einfluss auf das Resultat ausüben. Zink, Cadmium und Silber beeinflussen in ziemlich regelmässiger Weise das Resultat, indem mit steigendem Gehalte mehr Lösung verbraucht wird. Zur Ausführung empfiehlt Verf., die Kupferlösung mit Aluminiumfolie zu kochen, wodurch alles Kupfer mit etwaigem Silber gefällt wird. Da das Cadmium sich erst nach der Fällung des Kupfers abscheidet, so lässt sich durch Unterbrechung des Kochens das Kupfer genügend vollständig vom Cadmium trennen. Nach dem Auswaschen wird der Kupferniederschlag in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak versetzt und in gewöhnlicher Weise mit Cyankaliumlösung titrirt. Die Jodidmethode beruht bekanntlich auf den Reactionen

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,J + 2\,K_2SO_4$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Die besten Resultate mit dieser Methode wurden erhalten, wenn ebenfalls das Kupfer erst durch Aluminiumfolie gefällt wird. Die Anwesenheit von Eisen in nahezu gleicher Menge giebt zu hohe Resultate (um 2 bis 3 Proc.) Die Lösung soll kalt titrirt werden. Grosse Mengen Alkalisalze, besonders Natriumsulfat, geben zu niedrige Resultate. Anwesenheit von Wismuth verdeckt die Endreaction. Für die elektrolytische Bestimmung empfiehlt Verf., das Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn die Elektrolyse in stark salpetersaurer Lösung mit einem starken Strome ausgeführt wurde. Auch für die elektrolytische Bestimmung ist es vortheilhaft, das Kupfer erst durch Kochen mit Aluminiumfolie zu fällen. Nach den drei Methoden wurden nach Fällung des Kupfers mit Aluminiumfolie in 3 Proben erhalten: 1. 20,15, 27,95, 30,20 Proc.; 2. 20,25, 28,35, 30,3 Proc.; 3. 20,45, 28,15, 30,05 Proc. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1895.* 17, 346. *z*

Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Harnsäure.

Von Ph. R. Offer.

Versetzt man die auf Harnsäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von Phosphormolybdänsäure, wie sie zur Alkaloidreaction verwendet wird, und setzt nun einige Tropfen Kalilauge hinzu, so tritt sofort ein dunkelblauer, metallisch glänzender Niederschlag von molybdänsaurem Molybdänoxyd auf. Unter dem Mikroskop kann man diese Reaction durch Zufliessenlassen der Lösungen nach einander unter das Deckglas ausführen, es treten sofort kleine, tiefblaue Kryställchen auf. Säuert man die Probe mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure an, so löst sich der Niederschlag zu einer tiefblauen, klaren Flüssigkeit auf. Ganz geringe Mengen Harnsäure genügen, um eine deutliche Reaction hervorzurufen. Diese Reaction wäre für mikrochemische Untersuchungen von thierischen Flüssigkeiten, wie Blut oder Transsudate, sehr einfach und leicht zu handhaben, wenn nicht die Eiweisskörper dieselbe Eigenschaft besässen. Man kann daher die Phosphormolybdänsäure bei Prüfungen auf Harnsäure nur in jenen Fällen benutzen, wo Eiweiss mit voller Sicherheit nicht vorhanden ist. (Centralbl. Physiol. *1895.* 8, 801.) *ω*

Zur Untersuchung der Saccharine des Handels. Von R. Hefelmann. (Pharm. Central-H. N. F. *1895.* 16, 219.)

Zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl. Von R. Hefelmann und P. Mann. (Pharm. Central-H. N. F. *1895.* 16, 231.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Bemerkungen zur viscosimetrischen Butteruntersuchung nach Killing.

Von M. Mansfeld.

Verf. hat verschiedene Fette und Gemische von Fetten nach obigem Verfahren geprüft und zieht hieraus den Schluss, dass die Killing'sche[5]) Methode das nicht hält, was sie versprochen hat, d. h. dass das Verfahren nicht mit dem erprobten Meissl'schen concurriren kann. Zur Vorprüfung indess ist das viscosimetrische Verfahren zu zeitraubend, diese wird besser mit dem Refractometer ausgeführt. (Ztschr. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene *1895.* 9, 135.) *st*

Zur Erkennung der Salicylsäure in Weinen.

Von M. Spica.

Die bekannten Methoden, nach welchen der Wein mit Aether geschüttelt wird, um sodann im Verdampfungsrückstande des abgegossenen Aethers die Salicylsäure mittelst Eisenchlorids nachzuweisen, sind zu verwerfen, weil Aether aus dem Weine kleine, aber nicht zu übergehende Mengen von Weinsäure, Gerbsäure, Essigsäure löst. Diese Säuren können aber die Empfindlichkeit der Farbenreaction beeinträchtigen, oder bei Anwesenheit ganz kleiner Mengen Salicylsäure sogar verhindern. Es ist demnach die Methode von Girard oder von Röse vorzuziehen, nach welchen der Verdampfungsrückstand des zur Extraction gebrauchten Aethers mit Petroleumäther ausgezogen wird, der nur die Salicylsäure löst. Durch diese Methode konnte der Verf. 0,01 g Salicylsäure in 900 g Wein erkennen. Eine einfachere und doch empfindliche Methode, nach welcher die Behandlung mit Petroleumäther unterlassen werden kann, besteht in der Umwandlung der Salicylsäure in Pikrinsäure. 10 ccm eines 1 mg Salicylsäure pro 1 l enthaltenden Weines (die also 0,00001 g Salicylsäure enthielten) wurden in einem Glasrohre mit 10 ccm Aether geschüttelt; nach der Klärung wurde die Hälfte des Aethers abgegossen und verdampft; der geringe wässerige Rückstand wurde mit einem Tropfen conc. Salpetersäure erwärmt, dann mit 2—3 Tropfen Ammoniak versetzt. Es entstand so eine gelbe Flüssigkeit, an welcher nach Verdünnung mit 1 ccm Wasser mittelst eines Wollfadens Pikrinsäure nachgewiesen werden konnte. (Gazz. chim. ital. *1895* 25, 1 Voll. 207.) *ζ*

Untersuchungen über die in der Bierwürze vorhandenen amorphen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Von H. Schjerning.

Bei seinen Versuchen, welche mit Bierwürzen unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt wurden, bediente sich Verf. der schon in einer früheren Arbeit[6]) erwähnten Baryt-, Zinn-, Blei-, Eisen- und Uranfällungen und gelangte zu nachstehendem Resultate:

1. Die Fällung mit Zinnchlorür ist mit der absoluten Bleifällung, und die absolute Baryumfällung mit der Differenz aus der Blei- und Zinnfällung identisch.

2. In der Würze wird, unabhängig von der Temperatur beim Maischen, die Gesammtmenge der im Malze enthaltenen Ammoniumsalze gelöst. Während des Maischens findet weder eine Zunahme noch eine Abnahme des Ammoniaks statt.

3. Die im Malze vorhandenen Stickstoffverbindungen zeigen die grösste Löslichkeit bei 60° C.; ebenso tritt bei dieser Temperatur der höchste Peptonisirungsgrad ein.

4. Die amorphen stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen in der Würze scheinen, wie auch Mulder annimmt, einem complicirt zusammengesetzten Grundproteïnstoffe zu entstammen, bezw. sind dieselben Spaltungsproducte des letzteren.

5. In der Zinnfällung scheint die den Albuminen am nächsten stehende Proteïnfällung enthalten zu sein, und es schlägt Verf. für diese Fällung den Namen „Albumine" vor. Der Charakter der Differenz aus der Blei- und Zinnfällung ist noch nicht aufgeklärt, Verf. bezeichnet diese als „Denucleïn". Die absolute Eisenfällung scheint einen nach seinen Eigenschaften zwischen den Albuminen und Peptonen liegenden Proteïnkörper zu enthalten, welchen Verf. „Propepton" nennt. Der durch Uran bewirkte Niederschlag muss als wirkliches Pepton aufgefasst werden.

6. Die Versuche zeigen, dass die Peptonmenge zum grössten Theile auf Kosten des Albumins gebildet wird, während das Propepton hauptsächlich auf Kosten des Denucleïns entsteht. (Ztschr. anal. Chem. *1895.* 34, 135.) *st*

Ueber die Zusammensetzung von Bohnenconserven.

Von H. Spindler.

	Probe I.	Probe II.	Probe III.
Feuchtigkeit . . .	19,55 Proc.	15,43 Proc.	19,59 Proc.
Reinasche	4,37 „	4,56 „	—
Freie Säure . . .	25,2 ccm $\frac{N}{KOH}$	19,0 ccm $\frac{N}{KOH}$	14,3 ccm $\frac{N}{KOH}$
Reinasche d. Trockensubstanz	5,43 Proc.	5,39 Proc.	—
In der Asche:			
Kieselsäure	2,75 „	3,94 „	—
Phosphorsäure . . .	18,31 „	19,08 „	—
Schwefelsäure . . .	3,43 „	2,63 „	—
Chlor	7,10 „	6,36 „	—
Eisenoxyd	1,37 „	1,10 „	—
Calciumoxyd . . .	16,94 „	18,20 „	—
Magnesia	8,69 „	9,21 „	—
Kali	38,21 „	36,62 „	—
Natron	3,20 „	2,85 „	—

Sämmtliche Proben waren gedörrte Schnittbohnen. Probe I stammte angeblich aus einer amerikanischen Dörrgemüsefabrik, Probe II aus einer deutschen Fabrik und Probe III war in der Weise, wie es im Haushalte zu geschehen pflegt, hergestellt. Zur Säurebestimmung wurden die Conserven mit Wasser von 45—50° ausgelaugt und mit Alkali titrirt, wobei Phenolphtaleïn als Indicator diente. Die Säuren bestimmte man mit Ausnahme von Kieselsäure in der unter Zusatz von Soda erhaltenen Asche. (Ztschr. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene *1895.* 9, 136.) *st*

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1894.* 18, 314.

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1894.* 18, 184.

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der diastatischen Zersetzung der Stärke.

Von Hans Mittelmeier.

Der Verf. leitet aus seinen Versuchen folgende Theorie des Stärkeabbaues ab: Das Stärkemolecül zerfällt durch Einwirkung von Diastase zunächst in zwei Molecüle Amylodextrin, d. h. in das mit Jod sich bläuende Dextrin. Diese beiden Molecüle Amylodextrin sind chemisch verschieden; es äussert sich dies dadurch, dass die aus dem einen sich ableitenden Dextrine verschieden sind von den correspondirenden Dextrinen des anderen Amylodextrins, ferner dadurch, dass das eine sich verhältnissmässig viel schneller unter der Einwirkung von Diastase weiter zersetzt als das andere. Während das erstere ungefähr bis zur Bildung von rothfärbendem Dextrin gelangt ist, hat das andere bereits alle Phasen vom ursprünglichen Amylodextrin bis zum Zucker durchlaufen. Durch die grossen Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit welcher die Zersetzung der verschiedenen Dextrine vor sich geht, wird auch das Auftreten von Zucker bei Anwesenheit von noch „hoch molecularisirten" Dextrinen erklärt. Es ist wahrscheinlich, dass die Zahl der chemisch verschiedenen Dextrine eine viel höhere ist, als man bisher angenommen hat. Weitere Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange. Zum Schlusse berichtet der Verf. über die Bildung der bei der Einwirkung von Phenylhydrazinacetat auf Stärkeumwandlungsproducte entstehenden gallertartigen und schleimigen Producte. Es gelang, ein Osazon zu isoliren, einen Körper, welcher die Zusammensetzung eines Maltosazons besitzt. Er ist das Osazon einer Biose, welches bei ca. 145—148° schmilzt und sich bei 160—165° zersetzt. Das Osazon ist von den bereits bekannten Osazonen der Stärkeverzuckerung verschieden; der Verf. nimmt daher an, dass bei dem Process der Stärkehydrolyse eine bisher unbekannte Biose entsteht. Diese Biose wird „Metamaltose" genannt. Weitere Versuche sollen näheren Aufschluss bringen. (Nach einges. Seperat-Abdruck a. Mittheil. d. österr. Versuchsstat. f. Brauerei u. Mälzerei, Wien.) *c*

Verhalten des Stoffwechsels bei der Schilddrüsentherapie.

Von Adolf Dennig.

Die Beeinflussung des Stoffwechsels durch Schilddrüsensubstanz ist individuell verschieden. Eine Vermehrung der Stickstoffausscheidung, bald in geringem, bald in auffallend starkem Maasse, wurde regelmässig beobachtet. Die Untersuchung des Urins auf Zucker ergab die Anwesenheit einer Substanz, die Kupfer- und Wismuthlösung reducirte, mit Phenylhydrazin massenhaft Krystalle eines Osazons lieferte, aber optisch inactiv war. Bei dieser Gelegenheit wird bemerkt, dass die Phenylhydrazinprobe für klinische Zwecke zu empfindlich ist, da sie auch in normalen Harnen Krystalle erzeugt. (Münchener medicin. Wochenschr. *1895.* **42**, 389.) *sp*

Die Bedingungen für die Entstehung harnsaurer Sedimente.

Von A. Ritter.

Bei der Ausscheidung der Harnsäure aus Urin ist dem Verhältnisse dreier Salze eine besondere Bedeutung beizulegen, des Mono- und Dinatriumphosphats einerseits, des sauren harnsauren Natrons andererseits. Mononatriumphosphat wirkt auf letzteres in der Weise ein, dass Harnsäure krystallinisch abgeschieden wird. Das Dinatriumphosphat vermag hingegen Harnsäure zu lösen, und seine Gegenwart hindert daher bei genügender Menge das Ausfallen derselben. Es besteht also ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Salzen, und die Entstehung bezw. Erhaltung des sauren harnsauren Natriums ist daher von allen drei Factoren abhängig. Das Dinatriumphosphat ist aber an dem Zustandekommen der Sedimente noch insofern betheiligt, als es die Fähigkeit besitzt, das saure harnsaure Natrium aus seinen Lösungen auszusalzen. Dieses Verhalten verdient insbesondere für die Ausscheidung von Uraten innerhalb des Säftestromes Beachtung. Interessant ist in dieser Beziehung die Thatsache, dass reine Harnsäure, welche man in Mengen von 0,05—0,1 Proc. bei Körpertemperatur in Blutserum aufgelöst hat, nach einigem Verweilen im Brutofen in den charakteristischen Formen des sauren Urats sedimentartig abgeschieden wird, während das Serum seine alkalische Reaction behält. Die Beobachtungen über die Sedimentbildung in Harnen stehen mit den obigen, an künstlichen Lösungen gemachten, völlig in Einklang. (Münchener med. Wochenschr. *1895.* **42**, 414.) *sp*

Die Verschiedenheit des Problems der Harnsäureauflösung bei gichtischen Ablagerungen und bei Concretionen in den Harnwegen.

Von Martin Mendelsohn.

Selbst das Lysidin, welches Harnsäure mit spielender Leichtigkeit löst, verliert diese Fähigkeit, ebenso wie Piperazin, sofort durch Anwesenheit normalen Harns. Es zeigte sich nun, dass ebenso wie Harn auch der wässerige Auszug des Rückstandes wirkt, der beim Eindampfen, Veraschen und Glühen eines von den Erdphosphaten befreiten normalen Harns hinterbleibt. Weiterhin zeigte es sich, dass Harnsäure bereits durch geringe Mengen Kochsalz aus der Lysidinlösung ausgesalzen werden kann. Es ist somit erklärt, dass derartige Lösungsmittel gegenüber Harnsäure-Concretionen in den Harnwegen wirkungslos bleiben müssen. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei gichtigen Ablagerungen, da normales Blutserum die Harnsäure aus der Lysidinlösung nicht ausfällt. Setzt man hier Kochsalz oder, was bemerkenswerth ist, Chlorlithium hinzu, so erfolgt gleichfalls die Abscheidung. Es ist sonach nicht undenkbar, dass das Auftreten von Gichtanfällen auf überreichliche Kochsalzzufuhr zurückzuführen ist. (D. med. Wochenschr. *1895.* **21**, 283.) *sp*

Ueber die Pentosurie, eine neue Anomalie des Stoffwechsels.

Von C. Salkowski.

Verf. hatte bereits früher in einem Harn, der Reductionsfähigkeit, aber keine Gährfähigkeit besass, mit Hülfe des Osazons eine Pentose nachweisen können. Dasselbe gelang ihm neuerdings in 2 Fällen. Das Osazon, das bei 159° schmilzt, erwies sich in Krystallisationsart, äusserem Habitus, Verhalten beim Erhitzen und Löslichkeit übereinstimmend mit dem einer Pentose, welche aus dem von Hammarsten entdeckten Nucleoproteïd des Pankreas abgespalten wird. Es ist daher anzunehmen, dass Pentosurie auf der abnorm vermehrten Bildung und dem vermehrten Zerfall dieses Proteïds beruht, also vermuthlich auf einer Pankreas-Affection. Der Nachweis von Glycose im Harn kann künftig nicht mehr auf die Reductionsfähigkeit und die Bildung eines Osazons allein begründet werden, es sind auch die Eigenschaften dieses Osazons zu prüfen. Für das fragliche Pentosazon ist ausser dem niedrigeren Schmelzpunkt die Löslichkeit in heissem Wasser charakteristisch. (Berl. klin. Wochenschr. *1895.* **32**, 364.) *sp*

Klinische Erfahrungen über die Heilung des Krebses durch Krebsserum (Erysipelserum).

Von Rudolf Emmerich und Hermann Scholl.

Anknüpfend an die Beobachtung verschiedener Forscher, dass Krebs und Sarkom in Folge eines intercurrenten Erysipels merkwürdig rasch heilten, sind bereits früher Versuche einer rationellen Heilung durch Einimpfung virulenter Erysipelcoccenculturen angestellt worden, die aber wegen der damit verknüpften Schädigung aufgegeben werden mussten. Bei der Injection von Serum mit Erysipelcoccen inficirter Thiere fallen diese unangenehmen Nebenwirkungen, mit Ausnahme eines fieberlosen, schnell vorübergehenden, aseptischen Pseudoerysipels fort, während die Heilwirkung in ausgesprochener Weise vorhanden ist. Die Verf. haben eine Reihe von Fällen behandelt und schliessen aus den dabei erzielten Erfolgen, dass das Erysipelserum ein specifisches Mittel gegen alle Arten von Carcinom, falls dasselbe nicht zu veraltet ist, darstellt. Die Gewinnung dieses Serums ist insofern etwas complicirt, als nur ganz bestimmte Schafrassen zur Erzielung eines heilkräftigen Serums brauchbar sind. Es wird übrigens ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die ersten diesbezüglichen Versuche lange vor den Arbeiten Behring's in Angriff genommen waren, von diesen also durchaus unabhängig sind. (D. med. Wochenschr. *1895.* **21**, 266.) *sp*

Ueber den klinischen Werth des Chemismus des Magens. Von Bourget. (Therapeut. Monatsh. *1895.* **9**, 221.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Eine einfache Methode zur Züchtung anaërober Culturen in flüssigen Nährböden.

Von Ad. Schmidt.

Ein dickwandiges Reagensglas von ca. 30 ccm Inhalt wird durch einen gut passenden Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein etwa 15 cm langes, an beiden Enden offenes, oben nach abwärts gebogenes Glasrohr eng anschliessend bis einige mm oberhalb der unteren Fläche hindurchführt. Das Glas wird bis etwa 5 mm unterhalb des oberen Randes mit der Nährflüssigkeit gefüllt, der Stopfen mit dem Glasrohre vorsichtig aufgesetzt und so weit hineingedreht, dass die verdrängte Flüssigkeit bis zur oberen Grenze des aufsteigenden Schenkels hinaufreicht. Sollte bei der darauf folgenden Sterilisation so viel Flüssigkeit verdunsten, dass das Niveau sich nicht mehr in der Steigröhre befindet, so muss sofort nach Herausnahme aus dem Sterilisationsapparate der Verschluss geöffnet und mit steriler Flüssigkeit bis zur ursprünglichen Höhe aufgefüllt werden. Zur Impfung der Gläschen wird der Stopfen vorsichtig geöffnet, dann wieder wie vorher aufgesetzt. Der absteigende Schenkel des Glasrohres muss vollkommen trocken gehalten werden. (Centralbl. Bakteriol. *1895.* **17**, 460.) *sp*

Die während des Herbstes 1894 in den Gewässern Giessens gefundenen Vibrionen.

Von Kutscher.

Während vorher wiederholte Untersuchungen des Lahnwassers auf choleraähnliche Vibrionen erfolglos gewesen waren, wurden bei erneuten Untersuchungen, welche durch den Ausbruch der Cholera in einem Orte oberhalb Giessens veranlasst waren, anfänglich oberhalb der Stadt nur solche Arten gefunden, welche theils schon durch ihre Gestalt vom Choleravibrio leicht zu unterscheiden waren, theils durch ihre culturellen Eigenthümlichkeiten sich als zur Gruppe des V. Finkler-Prior gehörig erwiesen, ferner unterhalb der Stadt V. Metschnikoff. Erst ziemlich viel später fanden sich auf den Gelatineplatten Colonien, welche ganz

das Aussehen typischer Choleracolonien hatten und in der That aus Vibrionen bestanden. Es gelang, acht verschiedene Arten Vibrionen aus diesen Colonien zu züchten, welche zum Theil in ihren morphologischen, culturellen, chemischen und thierpathogenen Eigenschaften mit Choleravibrionen eine weitgehende Aehnlichkeit besassen, zum Theil mehr oder weniger von dem typischen Verhalten abwichen. Als Quelle dieser Vibrionen konnte nach den vorliegenden Umständen der oben erwähnte Choleraherd nicht angesehen werden, vielmehr wiesen dieselben auf eine Infection aus den Abwässern ländlicher Betriebe hin. In der Jauche einer Düngergrube in der Nähe des Stadtbaches wurde dann in der That ein dem Finkler-Prior ähnlicher Vibrio aufgefunden und ferner ein dem Cholerabacillus sehr ähnlicher. Beide fanden sich auch in frischem Schweinekoth, während der ausserdem zur Füllung der Grube beitragende Mist von Pferden und Kühen davon frei war. Der erwähnte choleraähnliche Vibrio unterschied sich vom Koch'schen Cholerabacillus wesentlich dadurch, dass seine Entwicklung bei Temperaturen über 27° eine sehr schwache war. Durch allmäliche Angewöhnung wurde er aber auch hierin verändert. Bereits in der 32. Generation wurden Culturen erhalten, welche durch ihr Wachsthum auf Agar vom Choleravibrio nicht zu unterscheiden waren. Wurde Bouillon oder Peptonlösung damit geimpft, so erfolgte bei 37,5° C. reichliches Wachsthum, allerdings ohne Häutchenbildung, und in so erhaltenen Peptonculturen trat auf Zusatz von Schwefelsäure, im Gegensatz zu den bei 22° gewachsenen Culturen, regelmässig sehr schöne Nitrosoindolreaction ein. Im Ganzen sind nicht weniger als 19 Vibrionen aufgefunden und in der Abhandlung systematisch beschrieben. (Ztschr. Hygiene *1895*. 19, 461.) *sp*

Ueber das Verhalten des Typhusbacillus und des Bacillus coli communis im Trinkwasser.

Von Percy Frankland.

In unsterilisirtem Themsewasser bleibt der Thyphusbacillus innerhalb 25 Tagen, nicht mehr nach 34 Tagen, sowohl bei 19° C. als bei 6° C. lebensfähig, bei letzterer Temperatur ist die Zahl und Lebensenergie der Bacillen eine grössere. Bac. coli zeigt sich noch nach 40 Tagen, und wahrscheinlich noch länger, unter denselben Bedingungen lebensfähig. Kochsalzzusatz zwischen 1 und 3 Proc. regt Wachsthum und Vermehrung mancher Wasserbakterien bis zu enormer Ausbreitung an, der allerdings gewöhnlich eine Abnahme folgt. Typhusbacillen werden dadurch sehr ungünstig beeinflusst, so dass ihr Nachweis schon um den 18. Tag herum nicht mehr gelingt. Diese Schädigung wird nicht nur durch die starke Vermehrung der Wasserbakterien bewirkt, sondern auch durch directe Einwirkung des Salzes; denn auch in Themsewasser, das durch strömenden Dampf sterilisirt war, waren Typhusbacillen bei Zusatz von 1 Proc Kochsalz am 19. Tage nach der Infection nicht mehr nachzuweisen, während in solchem Wasser ohne Zusatz von Kochsalz die Typhus- wie die Colibacillen sowohl bei Sommer- als bei Wintertemperatur über 75 Tage lebensfähig bleiben; dabei vermindert sich die Zahl der Typhuskeime beständig, während die Colibacillen anfänglich starke Vermehrung zeigen und trotz einer darauf folgenden Abnahme während der ganzen 75-tägigen Beobachtungszeit die ursprünglich nahezu gleiche Zahl der Typhusbacillen beträchtlich übertrafen. In Themsewasser, das mittelst Filtration durch poröse Porzellanfilter sterilisirt war, gingen hingegen beide Arten innerhalb 5 Tagen bei einer Temperatur von 19° C. und innerhalb 12 Tagen bei 6—8° C. zu Grunde. In unsterilisirtem Loch Katrine-Wasser, dem Typus eines Hochland-Oberflächen-Wassers, war Bac. coli 17 Tage nach der Infection sowohl bei Sommer- als bei Wintertemperatur noch lebensfähig, Typhusbacillus nur bei letzterer. Auch wenn dies Wasser durch strömenden Dampf sterilisirt wurde, sind eingebrachte Typhusbacillen 17 Tage nach dem Aufenthalt in Sommertemperatur nicht mehr nachweisbar, während in Wintertemperatur der Nachweis nach 21 Tagen noch eben gelingt; der Bac. coli war am 17. Tage nicht mehr nachweisbar. Ungefähr ebenso verhielten sich beide Arten in dem durch Filtration sterilisirten Loch Katrine-Wasser, die Lebensdauer darin betrug höchstens 21 Tage. Werden die Bacillen in grosser Menge eingeführt, so erhöht sich bei allen Versuchen die Dauer der Nachweisbarkeit ein wenig. Aber auch, wenn in dieser Beziehung möglichst gleiche Verhältnisse eingehalten wurden, ergaben sich Resultate, welche relativ mit den angeführten übereinstimmen. In durch strömenden Dampf sterilisirtem Oberflächenwasser hielten sich die Bacillen länger als in unsterilisirtem, bei Tiefbrunnen-Wasser zeigte sich dagegen das umgekehrte Verhältniss. In allen Wässern, welche durch Porzellanfilter filtrirt waren, gingen die Bacillen viel schneller zu Grunde, während manche der gewöhnlichen Wasserbakterien darin starke Vermehrung erfuhren. Wurde durch Dampf sterilisirtes, mit Typhus inficirtes Themsewasser nachträglich durch Zufügung einiger Tropfen des unsterilisirten wieder verunreinigt, so hielten sich die Thyphusbacillen weniger lange als ohne die Verunreinigung, aber doch bedeutend länger als im Rohwasser. Verf. gelangt zu der Auffassung, dass der tödtliche Einfluss der unsterilisirten Wässer wesentlich auf dem Vorhandensein chemischer, durch die Wasserbakterien erzeugter Producte zurückzuführen sei, welche bei der Sterilisation durch strömenden Dampf, nicht aber bei Filtration, zerstört werden. Durch allmäliche Angewöhnung kann der Typhusbacillus auch im Trinkwasser eine stärkere Lebenskraft erlangen. Wenn dabei selbst eine geringe Vermehrung der eingebrachten Keime beobachtet wird, so ist dieselbe doch mehr auf Rechnung des mit eingeführten Nährsubstrats, als der dem Wasser eigenen organischen Substanzen zu setzen. (Ztschr. Hygiene *1895*. 19, 393.) *sp*

Zur Aetiologie der tuberkulösen Affectionen der Mundhöhle.

Von v. Jaruntowski.

In einem Falle tuberkulöser Geschwüre in der Mundhöhle zeigte sich auch das Zahnfleisch im Bereich des Weisheitszahnes geschwürig zerfallen. Der Zahn zeigte an der hinteren Fläche eine ziemlich grosse cariöse Höhle, in deren Inhalt die mikroskopische Untersuchung eine grosse Menge kleiner, meist in Häufchen liegender Tuberkelbacillen ergab und zwar in solcher Menge, wie sie gewöhnlich nur in Culturen oder frischen Herden zu sehen sind. Verf. schliesst daraus, dass die Zahnhöhle der Ausgangspunkt für die ganze Mundaffection gewesen sei. (Münchener medicin. Wochenschr. *1895*. 42, 422.)

Da der Patient Phthisiker war, so erscheint der entgegengesetzte Gang der Infection ebenso wahrscheinlich. *sp*

Ueber den Einfluss von Fieber und Leukocytose auf den Verlauf von Infectionskrankheiten.

Von A. Loewy und Paul Friedr. Richter.

In dieser vorläufigen Mittheilung wird berichtet, dass Thiere, deren Körpertemperatur durch Beibringung des Sachs-Aronsohn'schen Hirnstichs erhöht war, das Zwei- und Dreifache der sonst tödtlichen Dosis von Pneumonieculturen vertrugen, dass bei der hundertfachen Dosis noch eine Verlängerung des Lebens nach Impfung mit Hühnercholera, Pneumonie und Diphtherie erzielt wurde. Auch bei Infection mit Schweinerothlauf wurden ähnliche Erfolge erzielt. Aehnlich wirksam zeigte sich eine Erhöhung der Leukocytose, welche, da Pilocarpin in den nöthigen Mengen Vergiftungserscheinungen hervorrief, durch intravenöse Injection von Gewebssäften und albumoseartigen Körpern erzielt wurde. Um die Wirkung deutlich zu erzielen, muss die Vermehrung der Leukocytose schon vor der Infection eingetreten sein. Die Verf. gelangen zu dem Schlusse, dass der Organismus im Fieber und in der Leukocytose über Einrichtungen verfügt, welche einer Infection gegenüber als Schutzkräfte dienen können, und deren künstliche Erzeugung bezw. Steigerung vielleicht für die menschliche Therapie nutzbar gemacht werden kann. (D. med. Wochenschr. *1895*. 21, 240.) *sp*

Zur Frage von der Qualität und Quantität der Mikroben auf der Haut gesunder Menschen. Von A. F. Wiruga. (Wratsch *1895*. 16, 377.)

Zur Frage von dem Selbstschutze des thierischen Organismus gegen Infection mit Bakterien. Von A. J. Kondratjew. (Wratsch *1895*. 16, 412.)

10. Mikroskopie.

Ueber das Färben von Gehirnpräparaten, nach Pal behandelt, mit Oxalsäure-Carminlösung.

Von N. A. Wyrubow.

Nach Pal behandelte Präparate sind schwierig mit Carmin zu färben. Verf. erhält aber gute Resultate, wenn die mit Pal'scher Lösung geklärten und gewaschenen Schnitte in eine verdünnte Lösung von Carmin gebracht werden, welcher tropfenweise 1-proc. Oxalsäurelösung bis zur sauren Reaction zugesetzt wurde. Die Schnitte müssen 24 bis 36 Stunden in der Farbe liegen, worauf die gewöhnliche Behandlung mit Alkohol, Kreosot und Canadabalsam folgt. Sollen die Präparate unter geringer Vergrösserung betrachtet werden, so kann die Farbenlösung ziemlich stark sein, für stärkere Vergrösserung soll sie aber verdünnter angewendet werden. (Wratsch. *1895*. 16, 379.) *a*

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die Chemie einiger Alumosilicate.

Von S. J. Thugutt.

Kaolin von Karlsbad wurde mit Natronhydrat und Wasser bei 196—204° C. ca. 200 Stunden lang digerirt; es bildete sich Natronnephelinhydrat ($4\,Na_2Al_2Si_2O_8 . 5\,H_2O$). Unter I. steht die gefundene Zusammensetzung, unter II. die der Formel entsprechenden Procente:

	I.	II.	III.	IV.
H_2O	7,40	7,34	13,75	12,56
SiO_2	39,01	89,15	42,77	41,86
Al_2O_3	33,38	33,28	23,98	23,72
Na_2O	20,21	20,23	0,17	—
K_2O	—	—	19,33	21,86

Das Silicat krystallisirt in schönen, dem rhombischen Systeme angehörigen Krystallen. Ein Theil dieses Salzes wurde mit 2-proc. wässeriger Kaliumcarbonatlösung bei 196° im Digestor erhitzt; es bildete sich:

$$3\,(4\,Na_2Al_2Si_2O_8 . 5\,H_2O) + 8\,K_2CO_3 + 9\,H_2O = 8\,Na_2CO_3 + \underset{\text{Kali-Natrolith.}}{8\,(K_2Al_2Si_2O_{10} . 3\,H_2O)} + 4\,Na_2Al_2O_4.$$

Der dritte Theil der Thonerde des Natronnephelinhydrats geht also als Natriumaluminat in Lösung, verhält sich also anders als die übrigen $^2/_3$ Theile des Aluminats im Natronnephelinhydrat. Unter III. findet sich die Analyse des aus Globuliten und 0,009 × 0,0006 mm grossen Krystallnädelchen

bestehenden Natroliths und unter IV. die theoretische Zusammensetzung nach der Formel: $K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O$. Aus diesem folgt, dass dem Kaliumnephelinhydrat ein 3 Mal so grosses Moleculargewicht zukommt, als man bis jetzt annahm. Es verhält sich also das Natronnephelinhydrat anders als sein Anhydrid, der Nephelin. In demselben kann $^1/_3$ seines Natriums durch gasförmige Salzsäure durch Silber ersetzt werden. Auf Grund der oben bewirkten Spaltung wäre daher die Formel des Natronnephelinhydrats folgendermaassen zu schreiben:

$$4\,(2\,Na_2Al_2Si_3O_{10},\ Na_2Al_2O_4).15\,H_2O.$$

Nun ist aber nicht die Natriumverbindung bei der Spaltung entstanden, sondern die Kaliumverbindung, und es könnte vielleicht durch Eintritt der stärkeren Basis eine Aenderung der Constitution eingetreten sein. Um dies zu controliren, wurde das Natronnephelinhydrat mit Wasser 296 Stunden erhitzt; es bildete sich wieder Natrolith (?) und Nakrit neben Natronlauge nach der Gleichung:

$$4\,(2\,Na_2Al_2SiO_{10},\ Na_2Al_2O_4)\,15\,H_2O + 6\,H_2O = 6\,(Na_2Al_2Si_3O_{10}.2\,H_2O) + \underset{\text{Nakrit.}}{3\,Na_2Al_2O_4} + 3\,(H_2Al_2Si_2O_8.H_2O) + 6\,NaOH.$$

No. V giebt die Zusammensetzung des Natroliths, No. VI ist die Zusammensetzung des Natroliths in Bezug auf 12,61 Proc. Na_2O in V, No. VII ist die Differenz von V—VI und entspricht dem Nakrit:

	V.	VI.	VII.	VIII.
H_2O	10,38	7,32	3,06	13,21
SiO_2	47,49	36,61	10,88	42,06
Al_2O_3	29,52	20,75	8,77	23,82
Na_2O	12,61	12,61	—	—
K_2O	—	—	—	21,42

Die Nakritbildung ist nur bei grosser Verdünnung möglich, schon bei 0,9 Proc. Natriumhydroxyd bildet sich Natriumalumosilicat zurück. Die Bildung des Natroliths ist also dieselbe wie oben, wo sich Kalinatrolith gebildet hatte.

Interessant sind nun die Schmelzproducte des Nephelinhydrats im Leclerc-Fourquignon'schen Ofen. Wird das entwässerte Nephelinhydrat $^3/_4$ Stunden bei Weissgluth geschmolzen und rasch abgekühlt, so krystallisirt nicht der hexagonale Natronnephelin, wie man nach von früher her bekannten Versuchen erwarten sollte, sondern der trikline Natronanorthit. Die Schmelze des Natronanorthits ist vollkommen entglast; die verzwillingten Durchschnitte zeigen durchweg schiefe Auslöschung. Mit Wasser und kohlensaurem Kalium im Digestor erhitzt, trat dieselbe Reaction ein wie oben: es bildete sich Kalinatrolith, kohlensaures Natrium und Natriumaluminat; die Analyse des gebildeten Kalinatroliths findet sich unter No. VIII.

Wird der künstliche Kalinephelin (Kaliophilit kommt als seltenes Mineral an der Somma vor) auf dieselbe Weise wie oben mit Wasser behandelt, so findet eine Spaltung in Kaliglimmer und Alkalihydrat statt: $4\,K_2Al_2Si_2O_8 + 3\,H_2O = 2\,KH_3Al_4Si_4O_{16} + KOH$. Die entstehende Verbindung ist schwer löslich. Die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung von Glimmer und Kalinephelin legt die Vermuthung nahe, dass beide gleichartig constituirt sind; die Formel des Kaliglimmers würde sein $K_2H_2Al_4Si_6O_{20}.H_2Al_2O_4$, ähnlich der des Kalinephelins, $2\,K_2Al_2Si_3O_{10}.K_2Al_2O_4$. Nach diesem scheint die Annahme Tschermak's über die Constitution der Glimmer weniger wahrscheinlich; dem Verf. erscheint es wahrscheinlicher, für das saure Endglied die Formel $R_2Al_2Si_3O_{10}$ und für das basische $2\,R_2Al_2Si_3O_{10}.R_2Al_2O_4$ aufzustellen; dann hätten die verschiedenen Glimmerarten den gemeinsamen Complex $R_2Al_2Si_3O_{10}$ und die Formeln der Endglieder wären: I. $KHAl_2Si_3O_{10}$, II. $K_2H_4Al_6Si_9O_{30}$, III. $K_3HAl_4Si_6O_{20}.H_2Al_2O_4$ und IV. $K_2H_2Al_4Si_6O_{20}.H_2Al_2O_4$; soll ein wirklicher Zusammenhang zwischen allen in der Formel ausgesprochen werden, so muss das Moleculargewicht von I. versechsfacht, von II. verdoppelt, von III. und IV. verdreifacht werden. Die Kaliglimmer hätten demnach folgende Constitutionsformeln: $K_6H_6Al_{12}Si_{18}O_{60}$, $K_4H_8Al_{12}Si_{18}O_{60}$, $K_9H_3Al_{12}Si_{18}O_{60}.H_6Al_6O_{12}$ und $K_6H_6Al_{12}Si_{18}O_{60}.H_6Al_6O_{12}$. (N. Jahrb. f. Mineral. *1895*. 9, 554.) *m*

Ueber die chemische Zusammensetzung des Türkises.

Von Ad. Carnot.

Die Stufen von Türkis stammen von einem neuen Fundorte von der Azur Mining Company in den Burrow Bergen (Grant Country, Neu-Mexico); die blauen derben Stücke kommen im Pegmatit vor. Unter I steht die Analyse dieses neuen Vorkommens, unter II eine solche vom Türkis von Persien.

	I	II	III	IV
P_2O_5	28,29	29,43	43,46	41,27
Al_2O_3	34,32	42,17	22,59	17,71
CuO	7,41	5,10	—	—
FeO	0,91	4,50	—	—
Fe_2O_3	—	—	6,45	5,80
MnO	Spur	—	—	—
CaO	7,93	—	20,10	24,72
MgO	Spur	—	Spur	0,99
H_2O	18,24	18,59	—	1,20
F_2	Spur	—	3,02	3,45
Quarz	2,73	0,21	—	—
CO_2	—	—	5,07	5,60
Thon	—	—	0,37	0,18

Es ist also vorzüglich neutrales phosphorsaures Aluminium, gemengt mit dreibasischem Kupfer, Eisen und Kalk. Die sogenannten Odontoliten haben durchaus abweichende Zusammensetzung; Verf. hat zwei von Munster (Irland) analysirt: III und IV. Beide unterscheiden sich vom Türkis besonders durch den Mangel an Kupfer; sie bestehen aus den Phosphaten des Aluminiums, Eisens, Magnesiums und Kalks, sowie aus Calciumfluorid. Besonders das letztere unterscheidet sie scharf von den Türkisen. (Bull. Soc. franç. de Minéral. *1895*. 18, 120.) *m*

12. Technologie.

Benzol und Acetylen.

Von Colonel Sadler.

Vor der letzten Versammlung der nordenglischen Gasfachmänner-Gesellschaft hielt der Verf. einen Vortrag über Gasaufbesserung, in dem er Benzol und Acetylen gegenüberstellt und dem ersteren den Vorzug zuerkennt. Verf. führt etwa Folgendes aus:

Trotz der ausgedehnten Anwendung des Gasglühlichtbrenners ist ein Bedürfniss nach Gas von hoher Leuchtkraft in grossem Maasse vorhanden, zumal man nachgewiesen hat, dass gutes Gas gerade auch für die Glühlicht-Flamme ökonomischer sei. Da ist nun Benzol das natürlichste Aufbesserungsmittel für Steinkohlengas, obschon die bedeutenden Ausführungen von Prof. Lewes über Acetylen geeignet scheinen, alle anderen Beleuchtungsversuche „verbleichen" zu lassen. Bei seiner Anwendung wäre wegen der Explosionsgefahr und Giftigkeit grösste Vorsicht geboten. Die Kosten des Gases sind natürlich von denen des Calciumcarbids abhängig. Alle Calculationen der letzteren zeigen aber, dass das Acetylen ungeachtet seiner hohen Leuchtkraft ein zu kostspieliger Lichtgeber ist. Doch wäre es auch eine an sich unökonomische Lichterzeugung, wenn man für das zur Acetylenentwicklung nöthige Calciumcarbid eine elektrische Energie aufwenden würde, welche, direct verwerthet, etwa vier Mal mehr elektrisches Glühlicht erzeugte, als Acetylen Leuchtkraft zu geben im Stande ist. Ist es somit als Beleuchtungsmittel unmöglich, so kann es aber auch als Aufbesserungsmittel nicht concurriren. Acetylen absorbirt bei der Verbrennung Wärme durch den Umstand, dass es nicht, wie andere Kohlenwasserstoffe, eine einfache Zersetzung dabei erfährt, sondern gewissermaassen eine zweite Zusammensetzung, d. h. eine andere Gruppirung, vor Beginn der Verbrennung, eingeht. Daher giebt es in Mischung mit Kohlengas nicht die erwartete Leuchtkraft. Es giebt kaum ein so vielversprechendes Lichtmaterial, das solche Hindernisse und Schwierigkeiten in Herstellung und Anwendung zeigt, als Acetylen. Dagegen scheint es nicht unmöglich, dass man durch Trennungsprocesse Acetylen aus Benzol herstellen kann. Ferner besitzt Benzol in seinem Kohlenstoffgehalte die gleiche Leuchtkraft wie Acetylen. Denn das Atomgewicht von Acetylen ist $= 2 \times 12 + 2 = 26$, das des Benzols $= 6 \times 12 + 6 = 78$. Es besitzen folglich 100 Th. Acetylen an Kohlenstoff 92 Th. C, und 100 Th. Benzol besitzen 92 Th. C. Der Kohlenstoff ist aber der Lichtträger bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Den hohen Werth des Benzols als natürlichstes Anreicherungsmittel im Gase bestätigen die umfangreichen deutschen Arbeiten, wie die von Dr. Bunte, Dr. Schilling, Knoblauch, auch weisen ihn zahlreiche englische Versuche nach. Charles Hunt fand, dass 1 Gallon (= 4,55 l) Benzol 9500 c′ Gas um 1 Kerze aufbessert, während Petroleumdestillate dasselbe nur für 2800 c erreichten. Lewis J. Wright fand für 1 c′ Benzol 40 Kerzen Leuchtkraft. Vortragender nahm Gelegenheit, durch die Verschiedenheit der Beobachtungen veranlasst, die Leuchtkraft von Benzoldampf zu prüfen. Zur Zeit giebt er an, dass sich Benzol als wenig hinter Acetylen zurückbleibend herausstellte. Als Grund dafür glaubt er erkannt zu haben die bei Beginn der Verbrennung eintretende Aufschliessung von C_6H_6 zu Gruppen von C_2H_2. Danach war das Durchschnittsresultat, dass ein 17 Kerzen-Gas, über kaltes Benzol geleitet, für 8000 + 9000 c′ (= 224 + 252 cbm) bei Aufnahme von 1 Gallon (= 4,55 l) eine Kerze Leuchtkraft gewann. Mit einer Mischung von Benzol und Toluol (1:1) wurde die Leuchtkraft um 1,58 Kerzen für 6000 c′ gehoben. Die Mischung erhöhte die Leuchtkraft des Gases nicht entsprechend dem Benzolgehalt. 90 Proc. Benzol steigerten die Leuchtkraft von 16,5 Kerzen-Gas bei 59° Fahr. um 5,44 Kerzen für 100 c′ mit 1800 ccm oder für 13800 c′ mit 1 Gallon.

Ferguson Bell rechnet 20000 c′ Gas aufzubessern um 1 Kerze durch 1 Gallon. Es wurde ferner gefunden, dass zur Aufbesserung sehr armen Gases mehr Benzol nöthig ist, als besseres Gas enthält. Daraus ergiebt sich der Grund für die grosse Abweichung der Mittheilungen zuverlässiger Beobachter. Die Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Gas verschiedener chemischer Zusammensetzung angestellt. Auch ist die Differenz zwischen der Leistung von 90 Proc. und 95—96 Proc. Benzol bedeutend. Die Carburirung armen Gases ist auch im Verhältniss kostspieliger als diejenige besseren Gases. Darin scheint eine feste Beziehung zu bestehen. 10 Kerzen-Gas kostet zu carburiren für die ersten zwei Kerzen $1^3/_4$ d, für die weiteren zwei Kerzen $1^1/_4$ d und so weiter bis zu einem gewissen Punkt, von welchem ab die Kosten mit der Leuchtkraft steigen. Ein Theil des Benzols

wird eben vom Gase absorbirt, ohne im Lichteffect wieder zur Geltung zu kommen. Dieselbe Eigenschaft besitzt aber das Acetylen in höherem Maasse, z. B. bessern 10 Proc. Zusatz von Acetylen nur um 2 Kerzen auf; bei 240 Kerzen Leuchtkraft des Acetylens müsste sich aber eine Aufbesserung auf ca. 33 Kerzen ergeben. Die Verwendung von Benzol zur Carburirung im grossen Maassstabe würde ferner auch die Ueberproduction, welche die Theerpreise drückte, aufheben. Seine Anwendung gestattet auch eine bedeutend gesteigerte Gasausbeute. Im Durchschnitt würde anzunehmen sein, dass im Gallon Benzol (= 4,55 l) 120000 bis 132000 c' Gas um eine Kerze aufbessert zu einem Preise von $^3/_4$ + 1 d für eine Kerze und 1000 c'. (Journ. Gaslighting *1895.* **47**, 895.)

Die abfällige Kritik des Acetylens ist wohl etwas zu pessimistisch und durch das Interesse des Verf. als Mitglied einer Coke-Company eingegeben, bezw. gefärbt. Sollte nicht vielmehr die Aussicht geboten sein, dass beide, Acetylen und Benzol, sich ebenso einst ergänzen, wie sich in der Anwendung von Calciumcarbid Elektricität und Gasindustrie die Hand reichen? Wenn für Calciumcarbid eine bessere Gasausbeute erzielt wird, so stellt es doch immerhin einen beachtenswerthen „Accumulator" elektrischer Energie dar, der zu seiner Abgabe keiner Centralstelle bedarf. Und solche „Accumulatoren" nützen nicht nur den Wasserkraft-Besitzern. Bei den Fortschritten im Bau grosser Gasmotoren wären wohl einmal die reichlich abgehenden warmen Gase der Cokeöfen, bezw. ihrer Condensatoren, wenig mit Benzol carburirt, für Entwickelung elektrischer Energie nutzbar zu machen, welche ihrerseits für kohlenarme Gegenden in Calciumcarbid aufgespeichert werden könnte. kt

Kalkmilch- und Trockenkalk-Scheidung.

Von Rydlewski.

Claassen's Bemerkungen gegenüber erwidert Verf., dass er bei Trockenscheidung gelegentlich seiner Laboratoriumsversuche unleugbar stets Vermehrung des organischen Nichtzuckers und Verminderung der Reinheit fand; dass aber natürlich nur Versuche im Grossen entscheiden können, ob dies auch für den Fabrikbetrieb zutrifft. (D. Zuckerind. *1895.* **20**, 682.) λ

Ein neuer Rohstoff für die Papier-Industrie.

Von W. Herzberg.

Der Verf. beschreibt Versuche, die mit Papier, welches aus dem italienischen Pfahlrohr, Arundo donax, hergestellt war, ausgeführt wurden. Die Pflanze wird nach Angaben der Firma Hagemann, Dittler & Co., Ludwigshafen a. Rh., von einer relativ schwachen Lauge, z. B. einer Aetznatronlösung von 4—6° Bé. bei Luftwärme derart erweicht, dass die Parenchymzellen, Epidermis etc. für die Zwecke der Textil-Industrie mit Leichtigkeit von der Faser getrennt werden können, während sich die erweichten Stengel ohne Weiteres auf Papier verarbeiten lassen. Ueber den Anbau von Arundo donax hat Wittmack umfangreiche Untersuchungen angestellt. (Mittheil. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin *1895.* **13**, 24.) β

Beiträge zur experimentellen Prüfung des Gesetzes der natürlichen Reinzucht. Von A. Munsche. (Wochenschr. Brauerei *1895.* **12**, 189.)

Natürliche Hefenreinzucht. Von M. Delbrück. (Wochenschr. Brauerei *1895.* **12**, 122.)

Ueber „künstliche" und „natürliche" Hefenreinzucht. Von E. Chr. Hansen. Kritische Bemerkungen zur natürlichen Hefe-Reinzucht. Von M. Delbrück. (Zeitschr. gesamt. Brauw. *1895.* **18**, 113.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Betriebskosten einer elektrolyt. Anlage für Alkali und Chlor.

Von C. Haeussermann.

Den Rechnungen des Verf. nach gestalten sich die Gestehungskosten von 5000 kg caustischer Soda in etwa 96-procentiger Waare und 12500 kg Chlorkalk als tägliche Lieferung der elektrolytischen Anlage bei ununterbrochenem Betrieb folgendermaassen: Für die von einer 1000-pferdigen Dampfmaschine gelieferte Energie nebst den zugehörigen Löhnen M 460,8, für Salz M 120, für Kohlen zum Eindampfen der Laugen und zum Schmelzen der caustischen Soda M 90, für gebrannten Kalk M 112,50, für Emballage M 212,50, für Arbeitslöhne M 182,50, für Reparatur M 175, für Amortisation M 228,58. Im Ganzen stellen sich also die täglichen Kosten auf M 1581,88, wozu dann noch die Generalunkosten (Beamtengehälter, Bureaukosten, Kosten für Versicherung und Wohlfahrtseinrichtungen, für Fracht etc.) kommen würden. (Ztschr. Elektrotechn. Elektrochem. *1895.* **2**, 21.) *d*

Die elektrolytische Gewinnung von natürlichen Farbstoffen.

Von A. Fölsing.

Verf. setzte hämateïnreiche Extracte in geeignet construirten Bassins bei der gleichmässig gehaltenen Temperatur von 12° einem Strom von 12 A. und 60 V. aus und erhielt so einen gelbbraunen Niederschlag, welcher continuirlich durch eine Bürstvorrichtung von den Nickelin-Elektrodenplatten entfernt wurde. Sobald die Elektrolyse beendet war, was für eine Flottenmenge die Zeit von einer halben Stunde in Anspruch nahm, wurde die schlammige Brühe nach dem Hauptsammelbassin gelassen und von da in den Verdampfapparat gebracht. Es krystallisirte dann das Hamateïn aus. In der nämlichen Weise hat Verf. durch die Elektrolyse von Rothholzabkochung Brasileïn dargestellt. (Elektrochem. Ztschr. *1895.* **2**, 25.) *d*

Die Anwendung zweier oder mehrerer Motoren auf elektrischen Locomotiven oder Wagen.

Von P. Hoho.

Die Anwendung zweier oder mehrerer elektrischer Motoren auf einem Wagen oder auf demselben aus mehreren Wagen bestehenden Zuge bringt die grössten Uebelstände mit sich, indem sie Gleiten und Auftreten von Stössen bewirkt. In Fällen, wo es gleichwohl nicht zu umgehen ist, den Motor zu theilen, ist es durchaus nothwendig, die beiden Theilmotoren parallel zu schalten. Alsdann ist die grösste Vorsicht anzuwenden in Anbetracht der Vertheilung der Last auf die Kurbeln und der Anordnung der Transmissionen, damit jedes Gleiten einzelner Theile vermieden wird. (Eclairage électrique *1895.* **1**, 402.) *d*

Das Fernsprechsystem „Carbonelle."

Da die bisher gebräuchlichen Mikrophone einen verhältnissmässig geringen Contactwiderstand, 1—30 Ω, haben, so können sie nicht direct auf längere Leitungen arbeiten. Denn bei dem grösseren Widerstande der äusseren Leitung sind dann die durch das Mikrophon erzeugten Stromschwankungen zu gering. Es bedarf daher der Einschaltung von Inductionsrollen. Carbonelle wendet ein Mikrophon von sehr grossem Contactwiderstande an; derselbe beträgt im Ruhezustande ca. 1000 Ω und beim Sprechen bis zu 6000—8000 Ω. In Folge dessen können die Inductionsrollen ganz fortfallen und die Batterien können ihre Aufstellung auf der Centralstation erhalten. Es bedarf dabei für je zwei verbundene Abonnenten nur einer Batterie, während bisher bei jedem Abonnenten eine Batterie aufgestellt sein musste. Dies ergiebt eine ausserordentliche Ersparniss an Batterien und bietet zugleich den Vortheil, dass die Batterien stets unter sachkundiger Aufsicht stehen. (Elektrotechn. Ztschr. *1895.* **16**, 232.) ε

Administrative und sicherheitstechnische Regulative für elektrische Starkstromvertheilungsanlagen in den Strassen des Stadtgebietes Berlin.

Die Stadt Berlin verlangt neuerdings, es solle der Mittelleiter der Starkstromanlagen an Erde gelegt werden. Eine Besprechung dieser Sache gab Gelegenheit zu constatiren, dass in Deutschland weder Beschädigungen von Gas- und Wasserleitungen durch Corrosion der Röhren, worüber man in Amerika sehr zu klagen hat[7]), vorgekommen sind, noch dass Explosionen von Kabelkästen, wie sie mehrere englische Städte in letzter Zeit mehrfach in Schrecken setzten[8]), beobachtet wurden. Hat dieses Fehlen der Explosionsgefahr in Deutschland nach den Ausführungen von Wabner und Kallmann seinen Grund in der vorzüglichen Lüftung, wie sie namentlich die grossen Telephonrohre aufzuweisen haben, so glaubt Jordan aus den Thatsachen, dass in Deutschland die Ausführung der Strassenbahnen viel sachgemässer und sorgfältiger geschieht, wie in Amerika, sowie dass deren Bau und Betrieb unter strenger gesetzlicher Controle steht und in Folge davon die von amerikanischer Seite aus empfohlenen Vorsichtsmaassregeln bei uns von Anfang an angewendet worden sind, mit Sicherheit schliessen zu können, dass solche Gefahren für Deutschland schwerlich vorhanden sind. (Elektrotechn. Ztschr. *1895* **16**, 211, 247.) *d*

16. Photographie.

Monochromatisches violettes Licht.

Von W. Gifford.

Verf. benutzt zur Erzielung monochromatisch-violetten Lichtes eine Lösung von Methylviolett, combinirt mit einer grünen Glasplatte. Das auf einer gewöhnlichen Bromsilberplatte photographirte Spectrum dieses Lichtes zeigt dasselbe Maximum wie das weisse Licht, und es wäre desshalb zu erwarten gewesen, dass man nach der Einstellung unter Anwendung eines derartigen Lichtfilters auch bei der Exposition ohne Filter scharfe Aufnahmen erhalten würde. Verf. erhielt aber in dieser Weise ganz unscharfe Bilder und glaubt, dass dies in der unvollkommenen Correction der benutzten Systeme seinen Grund hat. Zu Aufnahmen in grünem Lichte empfiehlt Verf. ausser dem bereits früher[9]) erwähnten Malachitgrün eine Lösung von Methylgrün. Diese lässt so wenig rothes und ultraviolettes Licht hindurchtreten, dass sie im Allgemeinen ohne blaues Glas verwendet werden kann. (Journ. R. microsc. Soc. *1895*, 145.) *in*

Ueber die Photographie in natürlichen Farben nach der indirecten Methode. Von A. und L. Lumière. (Compt. rend. *1895.* **120**, 875.)

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1895.* **19**, 36.
[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1895.* **19**, 35, 95.
[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1895.* **19**, 12.

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